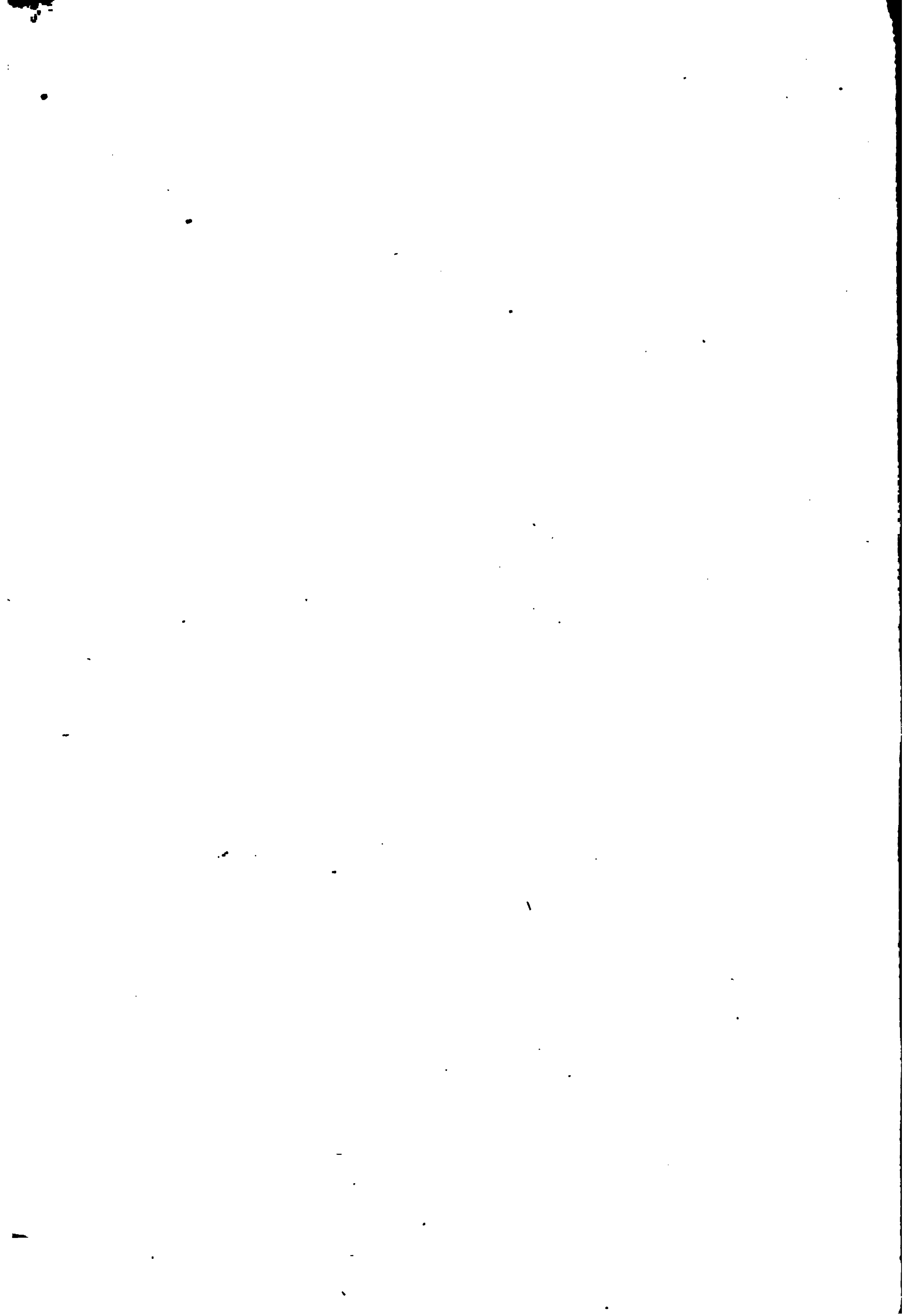




Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1861.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1862.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, W. Hallwachs, A. Knop

herausgegeben von

Hermann Kopp und Heinrich Will.

Für 1861.

Die Redaction besorgt von Wilhelm Hallwachs.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1862.



Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften hat Prof. Kopp, außer der Zusammenstellung der Litteratur für das Ganze, den Bericht bezüglich der allgemeinen und physikalischen Chemie und des Allgemeinen über organische Chemie bearbeitet; Prof. Will den Bericht über organische Chemie und über analytische Chemie; Dr. Engelbach den Bericht über technische Chemie; Dr. Hallwachs, außer der Redaction des Ganzen, den Bericht über unorganische Chemie und einzelne Theile der organischen Chemie; Prof. Knop den Bericht über Mineralogie und chemische Geologie.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

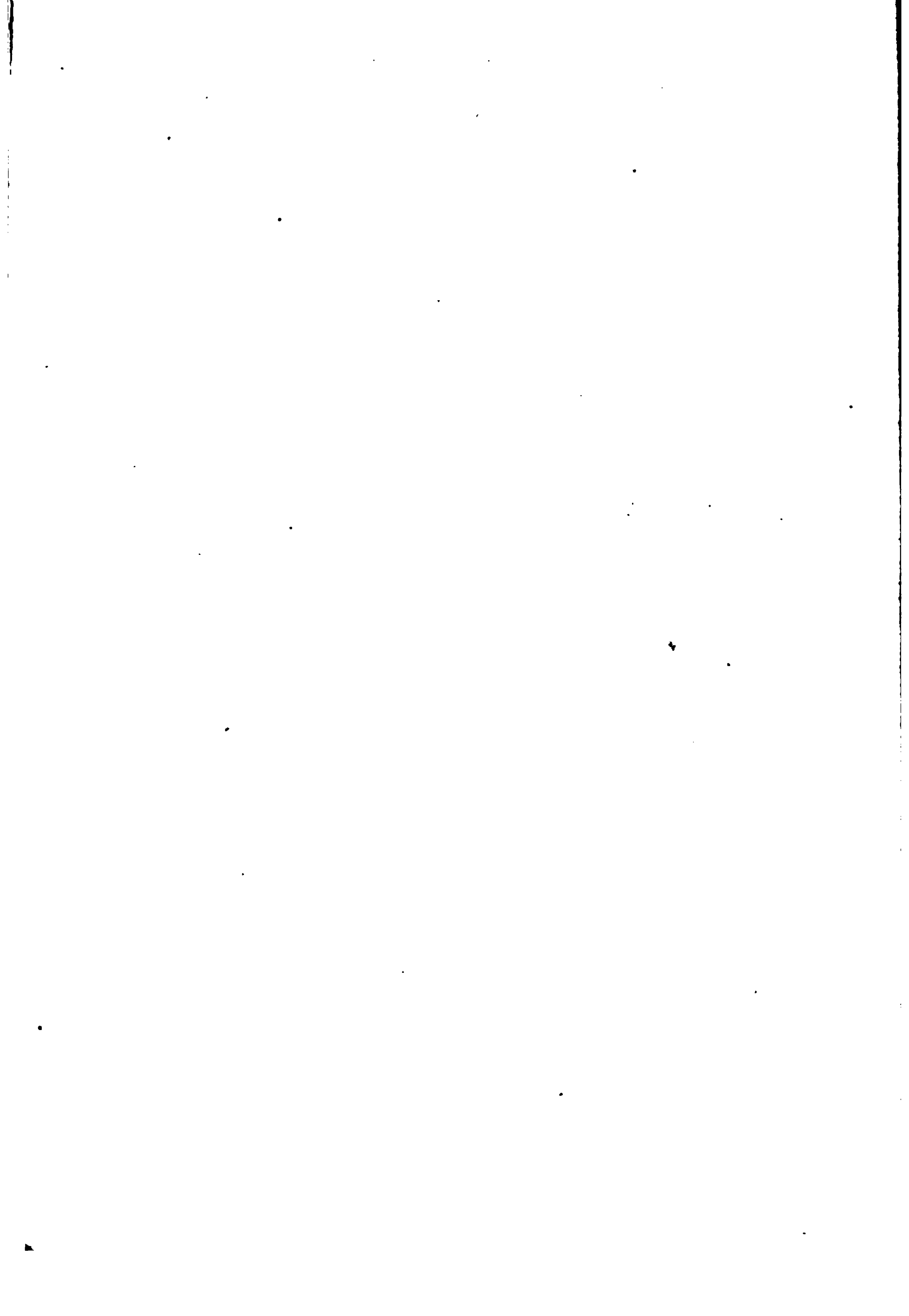
Chemische Geologie.

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kalium	K=39,1	Selen	Se=39,7
Antimon	Sb=122	Kobalt	Co=29,5	Silber	Ag=108
Arsen	As=75	Kohlenstoff	C=6	Silicium	Si=14 [3]
Baryum	Ba=68,5	Kupfer	Cu=31,7		Si=21 [4]
Beryllium	Be=4,7 [1]	Lanthan	La=46,4	Stickstoff	N=14
	Be=7,0 [2]	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=43,8
Blei	Pb=103,5	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=68,8 [5]
Bor	B=10,9	Mangan	Mn=27,5	Tellur	Te=64
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=48	Terbium	Tb
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Thorium	Th=59,6 [6]
Cäsium	Cs=123,4	Nickel	Ni=29,5	Titan	Ti=25
Calcium	Ca=20	Niobium	Nb=48,8	Uran	U=60
Cerium	Ce=46	Norium	No	Vanadium	V=68,6
Chlor	Cl=35,5	Osmium	Os=99,6	Wasserstoff	H=1
Chrom	Cr=26,1	Palladium	Pd=53,3	Wismuth	Bi=210
Dianium	Di	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Didym	D=47,5	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Eisen	Fe=28	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Erbium	E	Rhodium	Rh=52,2	Zinn	Sn=59
Fluor	Fl=19	Rubidium	Rb=85,4	Zirkonium	Zr=22,4 [7]
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=52,2		Zr=33,6 [8]
Jod	J=127	Sauerstoff	O=8		Zr=44,8 [9]
Iridium	Ir=99	Schwefel	S=16		

[1]) Wenn Beryllerde = BeO. — [2]) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — [3]) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — [4]) Wenn Kieselsäure = SiO_3. — [5]) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — [6]) Wenn Thorerde = ThO. — [7]) Wenn Zirkonerde = ZrO. — [8]) Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3. — [9]) Wenn Zirkonerde = ZrO_2.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	„	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Bley. — Hannover.
Berl. Acad. Ber.	„	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	„	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by Crookes. — London.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	„	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Cimento	„	Il nuovo Cimento, compilato da Matteucci e Piria. — Torino e Pisa.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Min.	„	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeben von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	„	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	„	Journal de chimie médicale, dirigé par Chevallier. — Paris.
J. pharm.	„	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, Soubeiran et Poggiale. — Paris.
J. pr. Chem.	„	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.

Lond.R.Soc.Proc. bedeutet : Proceedings of the Royal Society of London.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.

N. Repert. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Kane, Francis and Tyndall. — London.

Phil. Trans. „ Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Rép. chim. appliquée „ Répertoire de chimie appliquée, rédigé par Barreswil. — Paris.

Rép. chim. pure „ Répertoire de chimie pure, rédigé par Wurtz. — Paris.

Scheik. Onderz. „ Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder. — Rotterdam.

Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. bedeutet : Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie, herausgegeben von Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. Chem. Pharm. bedeutet : Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, herausgegeben von Erlenmeyer und Lewinstein. — Erlangen.

Zeitschr. f. d. ges. Naturw. bedeutet : Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, redigirt von Giebel u. Heintz. — Berlin.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Natur der chem. Elemente.

Martens (1) hat bezüglich der Natur der chemischen Elemente seine Ansichten entwickelt. An der Stelle der Folgerung, die man aus dem s. g. Prout'schen Gesetze ziehen wollte, daſs nämlich alle chemischen Elemente als verschiedene Condensationszustände Einer Urmaterie betrachtet werden könnten, sucht Er die Ansicht wahrscheinlich zu machen, daſs es mehrere Urmaterien gebe, welche in verschiedenen Condensationszuständen (polymeren Zuständen) als verschiedene chemische Elemente erscheinen; dabei nimmt Er auch noch an, daſs die verschiedenen Urmaterien durch Verbindung in verschiedenen Verhältnissen verschiedene Elemente hervorbringen können, welche den zusammengesetzten Radicalen vergleichbar seien.

Atomgewichte der Elemente.

W. Gibbs (2) hat erörtert, daſs dieselben Gründe, welche eine Verdoppelung der früher angenommenen Atomgewichte des Sauerstoffs, des Schwefels und des Kohlenstoffs motiviren, zusammen mit den die specifische Wärme der Elemente betreffenden Betrachtungen dahin führen, auch für die Mehrzahl der anderen Elemente die Verdoppelung der bisher gewöhnlich angenommenen Atomge-

(1) Instit. 1861, 301. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXI, 246.

wichte vorzunehmen — eine Ansicht, welche schon früher namentlich von Cannizzaro (1) dargelegt wurde. Hierauf Bezügliches hat auch J. Schiel (2) besprochen (3).

Krystallbildung.

Wir stellen in dem Folgenden die Resultate einiger Untersuchungen zusammen, welche die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien zum Gegenstande haben. Namentlich H. Sainte-Claire Deville hat in dieser Beziehung Mittheilungen gemacht, welche nicht blofs bezüglich der einzelnen krystallisirt erhaltenen Substanzen sondern auch bezüglich der Principien, auf welchen die Ausführung der Versuche beruht, besonderes Interesse bieten.

In einer Mittheilung über die Bildung des Topas und des Zirkons (4) erinnert Deville zunächst an seine frühere (5) Wahrnehmung, dafs bei dem Ueberleiten von Fluorsilicium über Thonerde oder von Fluoraluminiumdampf über Kieselsäure bei starker Glühhitze eine krystallinische Substanz entsteht, deren Krystallform der des *Stauroliths* ähnlich und deren Zusammensetzung die des letzteren Minerals ($2 Al_2O_3$, SiO_3) ist. Er zeigt, dafs eine sehr kleine Menge flüchtiger Fluorverbindung grofse Mengen Thonerde und Kieselsäure zu krystallisirter Staurolith-Substanz umwandeln kann; wenn in eine vertical stehende, mit abwechselnden Schichten von Thonerde und Kieselsäure gefüllte Porcellanröhre bei Hellrothglühhitze Fluorsilicium geleitet wird, wandelt dieses die erste, aus Thonerde bestehende Schichte

(1) Jahresber. f. 1858, 11. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 96. — (3) Stas' Untersuchungen über die Atomgewichte chemischer Elemente, worüber im vorhergehenden Jahresber., S. 1 ff. berichtet wurde, finden sich ausführlich auch in Chem. News IV, 181, 215, 228, 243, 257, 270, 282, 294, 307, 324, 335; V, 1, 15, 29. — (4) Compt. rend. LII, 780; Instit. 1861, 141; Rép. chim. pure III, 219; Jahrb. Min. 1861, 593; Ann. Ch. Pharm. CXX, 176; Chem. News V, 57; Phil. Mag. [4] XXI, 496. — (5) Jahresber. f. 1858, 2.

Krystall-bildung.

zu der Staurolith-Substanz unter Bildung von Fluoraluminium um, dieses die folgende Kieselsäureschichte zu derselben Substanz unter Bildung von Fluorsilicium, und so fort, und aus der letzten, aus Kieselsäure bestehenden Schichte tritt eben so viel Fluorsilicium aus, als in die Röhre geleitet wurde. Topas läfst sich durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde bei höherer Temperatur nicht erhalten; im Gegentheil wird Topas, zugleich mit Thonerde in Fluorsiliciumgas erhitzt, zersetzt; Deville tritt der schon früher mehrfach ausgesprochenen Ansicht bei, dafs der Topas auf nassem Wege gebildet sei. Auch der Chondrodit oder Humit und selbst die natürlich vorkommenden fluorfreien Silicate von Kalk und von Magnesia können sich nicht unter Mitwirkung von Fluorsilicium bilden; Magnesia und Kalk werden bei dem Erhitzen in diesem Gas zu amorphen oder krystallinischen Substanzen, deren Zusammensetzung in keiner Beziehung zu der der in Gängen und metamorphischen Gesteinen vorkommenden Mineralien steht (mit Magnesia wurde ein nach dem Aeq.-Verhältnifs SiO_3, $2MgO$, $3MgFl$, mit Kalk ein nach dem Aeq.-Verhältnifs SiO_3, CaO, $3CaFl$ zusammengesetztes Product erhalten). Bei einem Versuche, ob sich durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Beryllerde bei Hellrothglühhitze Phenakit bilde, wurden neben Fluorberyllium schöne, noch nicht genauer bestimmte Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung (65, 8 pC. SiO_3, 33,3 BeO, 0,6 Fe_2O_3; Summe = 99,7) aber der keines bekannten Minerals entspricht. — Fluorsilicium läfst also auf trockenem Wege keines der bis jetzt als in Gängen auftretend bekannten Mineralien sich bilden, wohl aber den in vulkanischen Bildungen sich findenden *Zirkon*, welcher (1) bei der Einwirkung von Fluorsilicium auf Zirkonerde in sehr deutlichen Krystallen (quadratischen Pyramiden mit 123°20′

(1) Wie schon früher (Jahresber. f. 1858, 2) angegeben.

Krystallbildung.

Endkantenwinkel) entsteht. Auch hier kann, wenn Schichten von Zirkonerde und Kieselsäure abwechseln und Fluorsilicium zunächst auf Zirkonerde einwirkt, ganz analog dem oben bezüglich der Bildung von Staurolith-Substanz Bemerkten, die Umwandlung grofser Mengen Zirkonerde und Kieselsäure zu Zirkon durch eine kleine Menge Fluorsilicium, und ohne dafs Fluor fixirt würde, stattfinden.

Läfst man, wie Deville weiter mittheilt (1), Fluorsilicium bei einer der Weifsglühhitze nahe kommenden Temperatur auf Zinkoxyd einwirken, so bilden sich Fluorzink und kiesels. Zinkoxyd, welche sich gegenseitig auflösen, und bei dem Verdampfen des Fluorzinks bleibt *Willemit* ($3ZnO, SiO_3$) in farblosen hexagonalen Prismen. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Fluorzink auf Kieselsäure. Daubrée's Angabe (2), dafs sich bei dem Ueberleiten von Chlorsilicium über Zinkoxyd bei Glühhitze Willemit bilde, fand Deville nicht bestätigt, und Er bestreitet auch, dafs Zirkon, Disthen, Wollastonit, Chrysolith, Phenakit und Granat durch die Einwirkung von Chlorsilicium auf die in diesen Mineralien enthaltenen Basen bei Glühhitze entstehen können; nach Deville's Versuchen werden auf diese Art nur amorphe Massen erhalten, und mehrere der eben genannten Mineralien selbst durch Chlorsilicium bei Glühhitze zersetzt.

Andere Mittheilungen Deville's betreffen vorzugsweise die Umwandlung unkrystallinischer Substanzen in krystallisirte durch Erhitzen in einem Gas, welches, soweit es das Endresultat betrifft, nicht fixirt wird.

So läfst sich, nach einer gemeinschaftlichen Mittheilung von Deville und Troost (3), *Schwefelzink* in der

(1) Compt. rend. LII, 1304; Instit. 1861, 215; Rép. chim. pure III, 377; Jahrb. Min. 1861, 705; Ann. Ch. Pharm. CXX, 179. — (2) Jahresber. f. 1854, 9. — (3) Compt. rend. LII, 920; Instit. 1861, 157; Rép. chim. pure III, 249; Jahrb. Min. 1861, 588; Ann. Ch. Pharm. CXX, 186; Phil. Mag. [4] XXII, 56.

Krystallbildung.

Art krystallisirt erhalten, dafs man amorphes Schwefelzink in einer Porcellanröhre zum Lebhaftrothglühen erhitzt und durch die Röhre einen sehr langsamen Strom von Wasserstoff leitet, wobei kein Schwefelwasserstoff entwickelt wird, aber in den weniger heifsen Theilen der Röhre sich Krystalle von Schwefelzink absetzen; die Form derselben ist nicht die dem regulären System zugehörige der Zinkblende, sondern gehört dem hexagonalen System zu (1) und entspricht der des natürlich vorkommenden Schwefelcadmiums. Das Schwefelzink ist an sich nicht flüchtig (in Schwefelwasserstoff sehr stark erhitzt zeigte es keine Spur von Sublimation); die eben beschriebene Krystallbildung unter anscheinender Sublimation beruht nach Deville und Troost darauf, dafs bei stärkerer Glühhitze Schwefelzink und Wasserstoff Schwefelwasserstoff und Zinkdampf und diese Körper an weniger heifsen Stellen des Apparats wieder Schwefelzink und freien Wasserstoff geben. Auch durch das Zusammenschmelzen gleicher Theile schwefels. Zinkoxyd, Fluorcalcium und Schwefelbaryum erhält man, in die resultirende, aus schwefels. Baryt und Fluorcalcium bestehende schmelzbare Masse eingewachsen oder in ihr in Drusenräumen auftretend, schöne Krystalle von hexagonalem Schwefelzink ($\infty P . \infty P2 . 0P$). Nach demselben Verfahren liefs sich *Schwefelcadmium* in hexagonalen Prismen, der Form des *Greenockits*, erhalten.

Wird, wie Deville ferner angiebt (2), Chlorwasserstoffgas langsam und stetig über amorphes *Eisenoxyd* geleitet, das in einer Porcellanröhre zum starken Rothglühen erhitzt ist, so bildet sich kein Eisenchlorid (3), son-

(1) Ueber das natürliche Vorkommen des hexagonalen Schwefelzinks vgl. den Bericht über Mineralogie bei *Wurtzit*. — (2) Compt. rend. LII, 1264; Instit. 1861, 206; Rép. chim. pure III, 324; Jahrb. Min. 1861, 703; J. pr. Chem. LXXXIV, 122; Ann. Ch. Pharm. CXX, 180. — (3) Bei dem Ueberleiten eines raschen Stromes von Chlorwasserstoffgas über lebhaft glühendes amorphes Eisenoxyd bilden sich Eisenchlorid und Wasser.

Krystallbildung.

dern das Eisenoxyd wird seiner ganzen Masse nach zu Krystallen umgewandelt, welche denen des *Eisenglanzes* ganz ähnlich sind (bei Hellrothglühhitze wurden Krystalle erhalten, die denen des Eisenglanzes von Elba glichen und selbst Winkelmessungen gestatteten, bei niedrigerer Temperatur blätterige Krystalle). Dasselbe Verfahren eignet sich auch, andere Oxyde, namentlich Zinnoxyd, Magnesia und rothes Manganoxyd krystallisirt zu erhalten. — Wie Deville dann noch specieller mitgetheilt hat (1), wird amorphes *Zinnoxyd* bei dem Glühen in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas zu Krystallen, die mit denen des *Zinnsteins* ganz übereinstimmen; ist der Gasstrom sehr langsam, so bleibt alles (in einem Platinschiffchen in einer Porcellanröhre zum starken Rothglühen erhitzte) Zinnoxyd an seiner Stelle und die sich bildenden Krystalle sind kleiner, während ein etwas rascherer Gasstrom immer etwas Zinnchlorid und Wasser sich bilden läfst, die an weniger heifsen Stellen des Apparats gröfsere und besser ausgebildete quadratische Krystalle von Zinnoxyd (2) sich absetzen lassen. Auch die amorphe *Titansäure* wird bei dem Glühen in Chlorwasserstoffgas zu quadratischen Krystallen (Rutil oder Anatas) umgewandelt (3); die Krystalle sind, wohl in Folge der Bildung

(1) Compt. rend. LIII, 161; Instit. 1861, 249; Rép. chim. pure III, 375; Jahrb. Min. 1862, 79; Ann. Ch. Pharm. CXX, 181. — (2) Daubrée's Angabe (Jahresber. f. 1849, 11; f. 1854, 9), dafs bei der Zersetzung von Zinnchlorid durch Wasser bei Glühhitze sich rhombisch krystallisirtes Zinnoxyd bilde, fand Deville nicht bestätigt; Er erhielt stets dem quadratischen System zugehörige, mit denen des Zinnsteins übereinstimmende Krystalle. — (3) Nach Versuchen, welche Deville gemeinsam mit Caron angestellt hat, läfst sich *Rutil* in folgender Weise nachbilden. Ein Gemenge von Titansäure und Zinnoxydul giebt bei Rothglühhitze eine Verbindung, welche durch Kieselsäure sehr leicht unter Bildung eines Silicats und Ausscheidung krystallisirter Titansäure zersetzt wird; bei dieser Zersetzung des titans. Zinnoxyduls durch Erhitzen in einem irdenen Tiegel (durch den Kieselsäuregehalt des letzteren und etwas noch zugesetzten Quarzsand) zum Kirschrothglühen wird eine an Zinn reiche Gangart

Krystallbildung.

eines niedrigeren Oxyds des Titans, blau gefärbt (1). — Weitere Angaben Deville's (2) betreffen die Krystallisation von Eisenoxydoxydul, Magnesia, Manganoxydoxydul u. a. Eisenoxydul, durch Ueberleiten einer Mischung gleicher Volume Kohlensäure- und Kohlenoxydgas über rothglühendes Eisenoxyd nach Debray's Verfahren (3) dargestellt, gab bei dem Glühen in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas, ohne dafs sich Wasser bildete, Eisenchlorür und an der Stelle des Eisenoxyduls im Platinschiffchen zurückbleibende reguläroctaëdrische Krystalle von *Magneteisen* Fe_3O_4. Ein Gemenge von stark geglühter Magnesia und Eisenoxyd giebt unter gleichen Umständen schwach gefärbte Reguläroctaëder von *Magnesia* (*Periklas*) und glänzende schwarze Reguläroctaëder mit abgestumpften Kanten von der Zusammensetzung MgO, Fe_2O_3, welche Deville als reinen *Magnoferrit* (4) betrachtet. *Magnesia* wird beim Glühen in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas vollständig zu kleinen farblosen oder grünlichen oder (bei Gehalt von etwas Eisenoxyd) gelblichen Reguläroctaëdern, welche denen des *Periklas* ganz entsprechen und sich langsam aber vollständig in Säuren (Salpetersäure z. B.) lösen. Unter gleichen Umständen krystallisirt *Manganoxydoxydul* sehr leicht in spitzen, denen des *Hausmannits* entsprechenden quadratischen Pyramiden mit 104 bis 105° Endkantenwin-

mit bis zu 5 o. 6^{mm} langen Krystallen erhalten, die am hervorstehenden Ende reine Titansäure, da wo sie aufgewachsen zinnhaltig sind, die Form des Rutils haben, bei Anwendung ganz reiner Materialien farblos sind, bei Mangan- und Eisengehalt derselben die Farbe des natürlich vorkommenden Rutils zeigen. — (1) Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Titansäure in einer reducirenden Atmosphäre wurden kleine dunkel-indigblaue Krystalle mit rechtwinkelig zu einander stehenden Flächen erhalten, deren Zusammensetzung der Formel Ti_3O_5 entsprach. — (2) Compt. rend. LIII, 199; Instit. 1861, 257; Rép. chim. pure III, 373; Jahrb. Min. 1862, 80; Ann. Ch. Pharm. CXX, 182. — (3) Jahresber. f. 1857, 76. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 776.

Krystallbildung.

kel. *Manganoxydul* (durch Reduction eines höheren Oxyds des Mangans mittelst Wasserstoff dargestellt) krystallisirt sehr leicht, wenn man bei Kirschrothglühhitze etwas Wasserstoffgas mit ganz wenig Chlorwasserstoffgas auf es einwirken läfst, unter Bildung smaragdgrüner durchsichtiger diamantglänzender Reguläroctaëder, welche die Zusammensetzung MnO ergaben, sich in starken Säuren ohne Gasentwicklung und ohne Färbung lösen, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht zu verändern scheinen, beim Glühen aber unter Beibehaltung der Form und des Glanzes zu Oxydoxydul werden. Nach Deville ist das natürlich vorkommende reguläroctaëdrische Eisenoxyd (Martit) vielleicht eine Pseudomorphose nach Eisenoxydul, für welches nach der Analogie mit Magnesia und Manganoxydul reguläroctaëdrische Krystallform zu vermuthen ist.

Ueber die künstliche Krystallisation von Metalloxyden haben auch Debray und Kuhlmann Mittheilungen gemacht. — Nach Debray (1) lassen sich mehrere Metalloxyde in der Art krystallisirt erhalten, dafs man ein Gemenge des schwefels. Salzes eines dieser Oxyde mit schwefels. Alkali in einem Platintiegel starker Glühhitze aussetzt, wo das in dem geschmolzenen schwefels. Alkali frei werdende Metalloxyd krystallisiren kann. So erhielt Er schon früher (2) die Beryllerde, jetzt auch die *Magnesia* und das *Nickeloxydul* krystallisirt. Bei dem Glühen eines Gemenges von schwefels. Manganoxydul mit schwefels. Kali wurden durchsichtige, bezüglich der Form nicht genauer zu bestimmende Krystalle von der Zusammensetzung (Mn_3O_4), der Härte und der Strichfarbe des *Hausmannits* erhalten. *Thonerde*, *Magneteisen* und grünes *Uranoxyd* lassen sich krystallisirt erhalten durch heftiges Glühen eines Gemenges von phos-

(1) Compt. rend. LII, 985; Instit. 1861, 165; Rép. chim. pure III, 251; Jahrb. Min. 1861, 702; Ann. Ch. Pharm. CXX, 184. — (2) Jahresber. f. 1855, 358.

Krystall-bildung.

phors. Thonerde-, Eisenoxyd- oder Uranoxydsalz mit dem 3- bis 4fachen Gewicht schwefels. Kali's oder besser schwefels. Natrons; nach Debray erhält man immer dreibasisches phosphors. Alkali mit dem überschüssigen schwefels. Salze gemischt und das Metalloxyd (das Eisenoxyd zu Magneteisen reducirt?) in deutlichen Krystallen. — Kuhlmann (1) fand Krystalle von der Form des Manganits (Mn_2O_3, HO) (2) aber der Zusammensetzung des Hausmannits (Mn_3O_4) in einem Ofen, welcher 6 Monate lang zur Fabrikation von Chlorcalcium durch Glühen eines Gemenges von Chlormangan (Chlorbereitungs-Rückstand) und Kreide gedient hatte; die schwarzen Krystalle hatten sich in Höhlungen des Products, da wo es längere Zeit der Wirkung einer Oxydationsflamme ausgesetzt gewesen war, gebildet. An einer anderen Stelle des Ofens, wo vermuthlich ein Stück Eisen in dem Mauerwerk gesteckt hatte, fand sich eine Druse schöner Krystalle von *Eisenglanz*. Kuhlmann bespricht die Bildung der aus Mn_3O_4 bestehenden Krystalle, ohne zu einem bestimmten Resultat zu gelangen; nach weiteren Versuchen von ihm wird bei dem Glühen von Chlorcalcium mit Manganoxydul auf einem Röstscherben *Hausmannit* gebildet, und lassen sich Krystalle von *Eisenglanz* durch Schmelzen von amorphem Eisenoxyd mit Chlorcalcium, und Krystalle von *Magneteisen* durch Erhitzen von Chlorcalcium mit schwefels. Eisenoxydul in bedecktem Tiegel erhalten.

Von Versuchen über Krystallbildung, welche Kenngott (3) angestellt hat, heben wir hier hervor, daſs nach

(1) Compt. rend. LII, 1283; Instit. 1861, 214; Rép. chim. pure III, 326; Jahrb. Min. 1861, 590; Ann. Ch. Pharm. CXX, 185. — (2) Die Form der im Chlorcalciumofen gefundenen Manganoxydoxydul- und Eisenoxydkrystalle beschrieb Descloizeaux (Compt. rend. LII, 1323 u. 1325). — (3) Uebersicht d. Resultate mineral. Forschungen im Jahre 1860, S. 176. Vgl. Jahresber. f. 1855, 11.

Krystallbildung.

Ihm Alaunkrystalle, die mit Firnifs vollkommen überzogen sind, doch in gesättigter Alaunlösung fortwachsen, wobei die vergröfsernde Masse sich zuerst am Stärksten in der Richtung der Kanten absetzt. Dafs die Firnifsschichte die damit überzogenen Krystalle vollständig, ohne Risse, deckte, wurde daraus entnommen, dafs solche Krystalle in Wasser gelegt keinen Alaun an dieses abgaben, auch nicht nach der Vergröfserung, wenn die äufsere vergröfsernde Masse abgetrennt war.

Frankenheim (1) hat sich über die durch Verletzung eines Krystalls entstehenden Krystallflächen ausgesprochen. Er nimmt Bezug auf die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 10, erwähnten Versuche Hauer's, an einem Krystall Combinationsflächen durch Anfeilen derselben und nachheriges Wachsenlassen des Krystalls hervorzubringen; es wurden hier im Allgemeinen nur solche Flächen ausgebildet erhalten, die auch ohne das Anfeilen an Krystallen der betreffenden Substanz auftreten, und nur in wenigen Fällen auch andere, so z. B., wenn ein Chromalaun-Octaëder, an welchem einzelne Ecken und Kanten abgefeilt waren, in gesättigter Eisenalaunlösung wuchs, Würfel- und Rhombendodecaëderflächen. Nach Frankenheim treten aber auch an einem unversehrten Chromalaun-Octaëder, welches man in Eisenalaunlösung fortwachsen läfst, $\infty O \infty$- und ∞O flächen auf und zwar in Folge der Veränderung, welche die Flüssigkeit in der Umgebung des Krystalls erleidet; es bildet sich hier eine gemischte Chrom- und Eisenalaunlösung, welche die Ausbildung von $\infty O \infty$- und ∞O flächen bedingt, während in reiner Chromalaun- und in reiner Eisenalaunlösung nur die O flächen sich ausbilden oder bis zur Verdrängung der anderen Flächen wachsen. Frankenheim beharrt bei der schon früher (2) von Ihm vertheidigten Ansicht, dafs

(1) Pogg. Ann. CXIII, 488; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XIII, 58. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 8.

Krystallbildung.

das Anfeilen eines Krystalls nicht einen unmittelbaren Einfluſs auf das Auftreten neuer Krystallflächen ausübe. — Wir erwähnen gleich hier auch einer Mittheilung von E. Jacobsen (1) über die Bildung der hemiëdrischen Flächen am chlors. Natron. Marbach (2) hatte angegeben, daſs an den Krystallen des chlors. Natrons die die nicht congruente Hemiëdrie bedingenden Flächen $\left(\frac{2O\infty}{2} \text{ und } \frac{O}{2}\right)$ künstlich hervorgebracht werden können durch Abschaben der Kanten und Ecken der Krystalle und Wachsenlassen der letzteren in gesättigten Lösungen des Salzes. Nach Jacobsen ist es nicht das Abstumpfen der Kanten und Ecken, was die hemiëdrischen Flächen sich bilden läſst, sondern die Berührung der Krystalle mit der Hand; eine dünne Fettschichte auf den (auch den unversehrten) Krystallen des chlors. Natrons veranlaſst die Bildung der genannten hemiëdrischen Flächen an denselben (die Bildung dieser Flächen zeigte sich auch begünstigt durch die Anwesenheit von Glycerin, Harnstoff oder Weinstein, nicht durch die von Ameisensäure oder Ammoniak, in der Lösung des chlors. Natrons).

Nauck (3) hat in einer Mittheilung über Krystallisation namentlich besprochen, daſs auch bei starrem Zustand einer Substanz eine regelmäſsige Anordnung der Atome und Krystallinischwerden eintreten kann; ferner, daſs der Flächenreichthum eines Krystalls nur von der Geschwindigkeit der Krystallisation abhängig zu sein scheine (bei einer gewissen Normalgeschwindigkeit bilde sich die Kern- oder Stammform aus, bei gröſserer Geschwindigkeit entstehen Krystalle mit vertieften Flächen, bei geringerer entstehen secundäre Flächen an den Ecken und Kanten der Kernform); endlich, daſs Krystallbildung

(1) Pogg. Ann. CXIII, 498; im Ausz. J. pharm. [3] XL, 423. — (2) Jahresber. f. 1856, 16. — (3) Aus d. Correspondenzblatt d. Rhein. Ver. 1860, XVII, 49 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 275.

in den Fällen, wo (wie z. B. bei Silicaten) der Uebergang aus dem geschmolzenen in den starren Zustand durch alle Zwischenstufen des Weichseins statthat, nur bei äußerst langsamem Abkühlen vor sich gehen kann.

Krystallographie.

L. Ditscheiner (1) hat untersucht, wie sich die Axenverhältnisse eines Anorthotypes (einer triklinometrischen Pyramide) unmittelbar aus seinen Kantenwinkeln berechnen lassen.

In einem Aufsatz über den Zusammenhang der verschiedenen Krystallsysteme hat Zehme (2) darauf hingewiesen, wie Formen, welche denen des regulären Systems nahe entsprechen, sich bei gewissen rhomboëdrischen Combinationen, z. B. denen des Zinnobers oder der Oxyde Me_2O_3, finden, wenn man mit den letzteren Krystallgestalten die regulären so, daß eine hexaëdrische Axe in ihnen als Hauptaxe angenommen wird, gestellt vergleicht.

Krystallophysik.

Die Krystallochemie ist im Jahre 1861 nicht in dem Grade durch Untersuchungen bereichert worden, wie dies für vorhergehende Jahre hervorzuheben war; aber mehrere krystallophysikalische Forschungen sind veröffentlicht worden, welche für die Krystallographie im Allgemeinen oder für die krystallographische Kenntniß einzelner Substanzen von Wichtigkeit sind. Wir können hier nur hinweisen auf Descloizeaux' (3) optische Untersuchung verschiedener Mineralien, auf Schrauf's (4) Mittheilungen über die optischen Constanten krystallisirter Körper und Dessen (5) Erklärung des Vorkommens optisch-zweiaxiger Substanzen im rhomboëdrischen System, auf Ditscheiner's (6) Abhandlung über die Anwendung der optischen Eigenschaften

(1) Pogg. Ann. CXII, 365. — (2) Aus d. Correspondenzblatt d. Rhein. Ver. 1860, XVII, 50 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 276. — (3) Compt. rend. LII, 784; Instit. 1861, 142. — (4) Pogg. Ann. CXII, 588; Lond. R. Soc. Proc. XI, 235; theilweise Jahrb. Min. 1861, 693. — (5) Pogg. Ann. CXIV, 221. — (6) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 229.

in der Naturgeschichte unorganischer Naturproducte (wo namentlich die optischen Verhältnisse krystallisirter isomorpher Mischungen untersucht und diese Verhältnisse und die der s. g. optisch-entgegengesetzten Modificationen einer Substanz besprochen werden), auf F. Pfaff's (1) Untersuchungen über die thermischen Verhältnisse der Krystalle, und auf C. Neumann's (2) Abhandlung über die thermischen Axen der Krystalle des ein- und eingliedrigen Systems.

Bestimmung d. spec. Gew. fester Körper.

Im Jahresberichte für 1858 (3) wurde ein Vorschlag von Mène besprochen : das Gewicht eines Niederschlags ohne vorgängiges Trocknen desselben in der Art zu ermitteln, dafs man bestimme, wie viel ein den Niederschlag und eine Flüssigkeit enthaltendes Gläschen mehr wiegt, wie das ebenso weit nur mit der Flüssigkeit gefüllte Gläschen; und es wurde dabei bemerkt, dafs hier das Gewicht der von dem Niederschlag verdrängten Flüssigkeit unberücksichtigt geblieben sei. Jetzt hat auch F. Mohr (4) diesen Fehler in Mène's Vorschlag gerügt, und zugleich in Betrachtungen über die Bestimmung des absoluten und des specifischen Gewichtes von eingetauchten Körpern erörtert, dafs das absolute Gewicht eingetauchter Körper (deren spec. Gewicht als bekannt angenommen wird) sich bei spec. leichteren, das specifische bei spec. schwereren nicht günstig bestimmen läfst, und zur Bestimmung des spec. Gewichtes die Anwendung grofser absoluter Gewichte vortheilhaft ist.

H. Fleck (5) hat ein Verfahren beschrieben, nach welchem durch die Bestimmungen, wie viel derselbe, erst

(1) Pogg. Ann. CXIII, 647. — (2) Pogg. Ann. CXIV, 492. — (3) Jahresber. f. 1858, 4; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 14. — (4) Pogg. Ann. CXII, 420. — (5) Pogg. Ann. CXIII, 160.

Bestimmung d. spec. Gew. fester Körper.

mit einem Niederschlag und einer Flüssigkeit *A* (einer Salzlösung z. B., die bei der Bildung des Niederschlags resultirte) und dann mit demselben Niederschlag und einer anderen Flüssigkeit *B* (durch Abziehen des gröfseren Theils der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit *A* und Auffüllen mit Wasser dargestellt) erfüllte Raum wiegt, und die Bestimmungen der spec. Gewichte von *A* und *B* sowohl das absolute als das specifische Gewicht des Niederschlags ermittelt werden soll. Er fand so das spec. Gewicht des frisch gefällten Chlorsilbers = 1,08 und 1,10, und schlofs aus diesem Resultat, dafs sich die als Niederschläge abgeschiedenen Verbindungen in einem ganz anderen Dichtigkeitszustande befinden, als der ihnen nach dem Trocknen oder Schmelzen zustehende ist. — F. Mohr (1) hat das höchst Unsichere in der Ausführung dieses Verfahrens und die Unrichtigkeit des von Fleck für Chlorsilber angegebenen Resultates dargelegt, und gezeigt, dafs das frisch gefällte Chlorsilber dasselbe spec. Gewicht hat, wie nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit und dem Erhitzen mit derselben bis fast 100°; er fand das spec. Gew. des frisch gefällten Chlorsilbers = 5,7. — Piotrowski (2) besprach, wie sich das spec. Gew. des in einem Stöpselgläschen hervorgebrachten Niederschlags bestimmen läfst aus der Kenntnifs des absoluten Gewichtes des Niederschlages (das sich z. B. aus der angewendeten Menge der einen der Substanzen, aus welcher er sich bildet, erschliefsen läfst), der Capacität des Gläschens, des absoluten Gewichts der es erfüllenden Flüssigkeit + Niederschlag, und des spec. Gewichtes dieser Flüssigkeit (welches nach dem Filtriren derselben besonders bestimmt wird) er fand das spec. Gewicht des frisch gefällten schwefels. Baryts im Mittel mehrerer Versuche = 4,95, gröfser als das des Schwerspaths (3). Er besprach noch, wie sich

(1) Pogg. Ann. CXIII, 655. — (2) Pogg. Ann. CXIV, 591. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 36; f. 1858, 5.

aus den obigen Daten, wenn das spec. Gewicht des Niederschlags bekannt ist, auf sein absolutes Gewicht schliefsen läfst.

Bezüglich Marcel de Serres' (1) Mittheilungen über das spec. Gew. und die Härte der chemischen Elemente und natürlich vorkommender Verbindungen, und seiner auf die Betrachtung dieser Eigenschaften gegründeten Classificationsversuche, müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

Beziehungen zwischen spec. Gewicht und Zusammensetzung bei festen Körpern.

Buignet (2) hat eine Abhandlung über die Dichtigkeit des Wassers in den krystallisirten Salzen veröffentlicht. Er hat das spec. Gewicht einer grofsen Zahl krystallisirter Substanzen mittelst des Regnault'schen Volumenometers bestimmt; wir geben für diese Substanzen hier die Formeln (Buignet hat für viele der untersuchten Salze unrichtige Formeln angenommen) und die gefundenen spec. Gewichte

KJ	2,970	$2NH_4O, HO, PO_5$	1,678
NH_4Cl	1,550	$2NaO, HO, PO_5 + 24HO$	1,550
KCl	1,986	$KO, 2HO, PO_5$	2,403
$NaCl$	2,145	$NaO, 2BO_3 + 10HO$	1,692
$SrCl + 6HO$	1,921	$KO, 2BO_3$	1,740
$BaCl + 2HO$	3,081	$NaO, CO_2 + 10HO$	1,463
KO, ClO_5	2,325	$NaO, HO, 2CO_2$	2,163
NH_4O, NO_5	1,723	$KO, HO, 2CO_2$	2,180
KO, NO_5	2,126	$2HO, C_4O_6 + 4HO$	1,629
NaO, NO_5	2,265	$2NH_4O, C_4O_6 + 2HO$	1,470
SrO, NO_5	2,305	KO, HO, C_4O_6	1,836
BaO, NO_5	3,404	$2KO, C_4O_6 + 2HO$	2,088
PbO, NO_5	4,235	$2NaO, C_4O_6$	2,315
NH_4O, SO_3	1,750	$NaO, C_4H_3O_3 + 6HO$	1,420
KO, SO_3	2,572	$PbO, C_4H_3O_3 + 3HO$	2,496
$NaO, SO_3 + 10HO$	1,471	$2HO, C_8H_4O_{10}$ [1]	1,739
$MgO, SO_3 + 7HO$	1,675	$2NH_4O, C_8H_4O_{10}$	1,523
$FeO, SO_3 + 7HO$	1,902	$KO, BO_3, C_8H_4O_{10}$	1,832
$ZnO, SO_3 + 7HO$	1,957	$KO, HO, C_8H_4O_{10}$	1,956
$CuO, SO_3 + 5HO$	2,302	$2KO, C_8H_4O_{10} + HO$	1,960
$CdO, SO_3 +$ aq.	2,939	$KO, SbO_3, C_8H_4O_{10} + HO$	2,588
$Al_2O_3, NaO, 4SO_3 + 24HO$	1,567	$KO, NaO, C_8H_4O_{10} + 8HO$	1,790
$Al_2O_3, NH_4O, 4SO_3 + 24HO$	1,653	$2NaO, C_8H_4O_{10} + 4HO$	1,794
$Al_2O_3, KO, 4SO_3 + 24HO$	1,757	$2HO, C_8H_4O_{10} + 2HO$ [2]	1,690
$MgO, NH_4O, 2SO_3 + 6HO$	1,762	$3HO, C_{12}H_5O_{11} + 2HO$ [3]	1,553
$NaO, SO_2 + 10HO$	1,561	$Fe_2Cy_3, 3KCy$	1,817
$NaO, S_2O_2 + 5HO$	1,672	$FeCy, 2KCy + 3HO$	2,052
KO, S_2O_2	2,590		

[1]) Weinsäure. [2]) Traubensäure. [3]) Citronsäure.

(1) Compt. rend. LII, 349, 709. – (2) J. pharm. [3] XL, 161, 337; Anzeige der Untersuchung Compt. rend. LII, 1083.

Buignet bespricht, dafs die Mehrzahl der Salze bei dem Krystallisiren Ausdehnung zeige (er beschreibt Beobachtungen, dafs bei der Ausscheidung von Krystallen aus s. g. übersättigten Lösungen Volumvergröfserung (1) eintritt; er äufsert auch, das Volum der meisten krystallwasserhaltigen Salze sei gröfser als die Summe der Volume des wasserfreien Salzes und des Wassers, diese Körper im freien Zustande gedacht), erörtert, dafs allerdings eine Beziehung zwischen der Verwandtschaft eines Salzes zum Wasser und der Menge Krystallwasser, welche das Salz zu binden vermöge, bestehe, und vertheidigt die kaum mehr bestrittene Ansicht, dafs krystallwasserhaltige Salze das Wasser wirklich durch chemische Verwandtschaft gebunden enthalten. Was die Dichtigkeit des Wassers in krystallwasserhaltigen Salzen betrifft, so erörtert Buignet nur, dafs der bei dem Austreten dieses Wassers (bei dem Verwittern eines solchen Salzes) eintretende Gewichtsverlust dividirt durch die dabei stattfindende Volumverminderung nicht jene Dichtigkeit gebe, wohl aber eine untere Grenze für dieselbe; so müsse nach seinen Versuchen die Dichtigkeit des Wassers in dem wasserhaltigen schwefels. Natron mindestens = 1,101, die des Wassers in der wasserhaltigen schwefels. Magnesia mindestens = 1,238 sein.

Ausdehnung fester Körper.

Die nach vorläufigen Mittheilungen schon im Jahresbericht für 1859, 10 und für 1860, 114 besprochene Untersuchung von F. C. Calvert, R. Johnson und G. C. Lowe über die Ausdehnung von Metallen, Legirungen und einigen anderen festen Körpern liegt nun vollständiger vor (2). Wie schon früher angegeben, wurde die lineare Ausdehnung mittelst eines Fühlhebels bestimmt, dessen Angaben durch ein Vergröfserungsglas beobachtet wurden; die der Untersuchung unterworfenen Substanzen waren

(1) Vgl. H. Schiff in der im Jahresber. f. 1859, 58 angef. Abhandl. — (2) Chem. News III, 315, 357, 371.

Ausdehnung fester Körper.

nur 60^{mm} lange Stäbe; eine Correction der Angaben des Apparats, für die Ausdehnung einzelner Theile desselben, war nothwendig. Nur für die reinen Metalle geben die genannten Forscher die (schon im Bericht für 1859, 10 mitgetheilten) Ausdehnungscoëfficienten (für die Längeneinheit), für die anderen Substanzen die Angaben ihres Apparats, auf gleiches Temperaturintervall (0 bis 100°) reducirt. Wir nehmen deshalb auch für jene Metalle (*g* bedeutet gegossen, *h* gehämmert) diese Angaben hier auf, damit für die auf die anderen Substanzen bezüglichen eine Vergleichung möglich sei; sie sind für :

Cadmium	196,2	Zink (*h*)	129,8	Gold	81,3	Stabeisen	70,0
Blei	177,5	Silber	117,5	Wismuth	78,8	Gufseisen	66,1
Zinn	161,5	Kupfer (*g*)	111,4	Antimon	58,1	Weicher Stahl	61,1
Aluminium	131,1	Kupfer (*h*)	104,4	Platin	52,2		

Durch Vibration krystallinisch gewordenes Stabeisen ergab die Ausdehnung 63,5; derselbe Stahl möglichst weich 62,5, möglichst hart 84,0; gegossenes Zink, je nachdem die Stange horizontal oder vertical gegossen war (wo die Blätterdurchgänge anders zur Längsrichtung der Stange liegen), 216,7 oder 266,9. Es wurden weiter gefunden die Ausdehnungen verschiedener, den angegebenen Aequivalentverhältnissen entsprechend zusammengesetzter Legirungen :

Zn_5Sn	175,8	Pb_5Sb	166,2	Zn_5Cu	142,5	Sn_5Cu	138,1
Zn_4Sn	167,5	Pb_4Sb	159,5	Zn_4Cu	144,0	Sn_4Cu	138,1
Zn_3Sn	165,8	Pb_3Sb	152,0	Zn_3Cu	136,2	Sn_3Cu	133,5
Zn_2Sn	156,2	Pb_2Sb	141,8	Zn_2Cu	130,0	Sn_2Cu	126,2
ZnSn	145,0	PbSb	118,7	ZnCu	127,5	SnCu	118,1
$ZnSn_2$	156,2	$PbSb_2$	98,7	$ZnCu_2$	117,5	$SnCu_2$	120,8
$ZnSn_3$	156,8	$PbSb_3$	93,1	$ZnCu_3$	108,2	$SnCu_3$	120,6
$ZnSn_4$	151,8	$PbSb_4$	85,0	$ZnCu_4$	111,8	$SnCu_4$	111,8
$ZnSn_5$	151,2	$PbSb_5$	78,1	$ZnCu_5$	107,5	$SnCu_5$	112,5
						$SnCu_{10}$	106,2
						$SnCu_{15}$	98,3
						$SnCu_{20}$	103,7
						$SnCu_{25}$	105,0

Es wurde endlich noch gefunden die Ausdehnung für *Kalkstein* = 19,6, für lithographischen Stein = 45, für *Marmor* = 71,3, auch für verschiedene Varietäten

Gyps sehr verschiedene Ausdehnungen (95 und 108,9), für Bergkrystall (in der Richtung der Hauptaxe?) 81,2.

Bestimmung des spec. Gew. von Flüssigkeiten.

C. H. v. Baumhauer (1) hat in einer Abhandlung über das Normal-Aräometer die Uebelstände hervorgehoben, welche die meisten in Gebrauch gekommenen Aräometer bieten, und empfohlen, allgemein das Gay-Lussac'sche Volumeter anzuwenden, für die Theilung desselben auszugehen von dem Punkte, bis zu welchem das Instrument in Wasser von 4° (der Temperatur der gröfsten Dichtigkeit des letzteren) einsinkt, endlich auch in der Aräometrie die Temperatur ausschliefslich in Graden des hunderttheiligen Thermometers auszudrücken.

O. Autenrieth (2) beschrieb eine, im Allgemeinen mit der Mohr'schen übereinkommende, Aräometerwage. C. Brunner (3) empfahl, um das spec. Gewicht von Flüssigkeiten in einfachster Weise und unter Vermeidung jeglicher Rechnung zu bestimmen, die Ermittelung des Gewichtsverlustes eines Glaskörpers, welcher in reines Wasser von einer gewissen Normaltemperatur gesenkt genau 1 Grm. als Gewichtsverlust zeigt.

Unter gleichen Verhältnissen, bei gleicher Druckhöhe und Ausflufsöffnung sollten, abgesehen von allen molecularen Beziehungen, von verschiedenen Flüssigkeiten in gleicher Zeit gleiche Volume ausfliefsen, oder bei dem Ausfliefsen gleicher Gewichte die Ausfliefszeiten sich umgekehrt wie die spec. Gewichte der Flüssigkeiten verhalten. F. Mohr (4) hat untersucht, ob sich hierauf — auf die Ermittelung der Zeiten, innerhalb welcher gleiche Gewichte verschiedener Flüssigkeiten unter constantem Druck und überhaupt denselben Umständen ausfliefsen — ein Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts der Flüssigkeiten gründen lasse; Er fand, dafs diefs nicht der Fall ist, da die molecularen Stö-

(1) Pogg. Ann. CXIII, 639. — (2) Aus d. Württemberg. Gewerbebl 1860, Nr. 40 in Dingl. pol. J. CLIX, 109. — (3) Dingl. pol. J. CLIX 443. — (4) Pogg. Ann. CXIII, 156.

rungen (die Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wandungen des Gefäfses, und die Beweglichkeit der Flüssigkeitsmolecule unter sich) die Resultate zu sehr beeinflussen.

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Ueber die Ausdehnung von Salzlösungen durch die Wärme vgl. bei Lösungen.

D. Mendelejeff (1) hat die Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten bei Erwärmung derselben über ihren Siedepunkt bestimmt. Er verfuhr in ähnlicher Weise, wie dies Drion (2) und Andréeff (3) für die Bestimmung der Ausdehnung über ihren Siedepunkt erhitzter Flüssigkeiten gethan hatten; es wurde bestimmt das Volum der Flüssigkeit in einer luftfreien zugeschmolzenen starkwandigen cylindrischen Glasröhre (die Veränderung der Capacität einer solchen Röhre durch starken inneren Druck war nur gering), das Gewicht des Inhalts der Röhre und die Capacität derselben; es wurde in Rechnung gebracht die Ausdehnung der Röhre durch die Wärme, die Volumverminderung der Flüssigkeit durch den im Innern der Röhre herrschenden Druck, und das Gewicht der dampfförmig in der Röhre enthaltenen Substanz (der von Dampf erfüllte Raum war immer nur sehr klein). Zur Erwärmung der Röhre auf eine bestimmte Temperatur wurden die Dämpfe siedender Flüssigkeiten (von wasserfreiem Alkohol, Wasser, Amylalkohol und gereinigtem Terpentinöl) angewendet. Es wurden gefunden (meist im Mittel mehrerer Bestimmungen) für die beigesetzten Temperaturen t die spec. Gewichte G (bezogen auf Wasser von 4° als Einheit) und die Volume V gef. (das Volum bei 0° = 1 gesetzt):

	t	G	V gef.	V ber.
Aether :	0°	0,7364	1,0000	1,0000
	78,2	0,6399	1,1508	1,1501
	99,8	0,6091	1,2091	1,2095
	131,2	0,5600	1,3150	1,3155
	157,0	0,5174	1,4235	1,4233

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 33; Chem. Centr. 1861, 766. — (2) Jahresber. f. 1859, 18. — (3) Daselbst, 19.

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

	t	G	V gef.	V ber.
Alkohol :	0°	0,8083	1,0000	1,0000
	99,9	0,7157	1,1294	1,1294
	130,9	0,6796	1,1895	1,1893
Wasser :	99,8	0,9590	1,0426	1,0429
	131,0	0,9308	1,0722	1,0716
	156,8	0,9077	1,1016	1,1014

Mendelejeff hebt hervor, dafs die von Ihm für Temperaturen über den Siedepunkten gefundenen Volume mit denjenigen sehr nahe übereinstimmen, welche sich nach den von Kopp (1) aus seinen Bestimmungen für Temperaturen unterhalb der Siedepunkte abgeleiteten Ausdehnungsformeln berechnen (diese berechneten Volume sind oben unter V ber. angegeben). Dafs solche Formeln sich für viel höhere Temperaturen, als bis zu welchen die ihnen zu Grunde liegenden experimentalen Bestimmungen reichen, anwenden lassen, fand Mendelejeff auch bestätigt für das Benzol (spec. Gew. bei 0° 0,8911; für 99°,6 V gef. 1,1380, V ber. nach Kopp's Formel 1,1376) und für das Chlorsilicium (spec. Gew. bei 11°,0 = 1,5007; für 99°,9 V gef. 1,1929, V ber. nach Pierre's Formel (2) 1,1919). Er knüpft an die Mittheilung dieser Versuche noch Bemerkungen darüber, dafs beim Erhitzen von Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt der Ausdehnungscoëfficient so grofs wie bei den Gasen (für den Aether findet dies bei 133° statt) und noch gröfser wird (3), und über die absolute Siedetemperatur der Flüssigkeiten (bei welcher sich diese in geschlossenen Räumen, unabhängig von Druck und Volum, in Dampf verwandeln; für Chlorsilicium liegt nach Mendelejeff's Beobachtung diese Temperatur gegen 230°).

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 65. Für Wasser sind die Volume nach der Formel berechnet, welche Kopp aus den Bestimmungen für 75 bis 100° abgeleitet hatte. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 63. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 19 f.

Bestimmung d. spec. Gew. von Gasen und Dämpfen.

Regnault (1) hat einige Apparate zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Gasen und Dämpfen beschrieben. Einer dieser Apparate ist dazu bestimmt, für Gase und die Dämpfe bei niedrigeren Temperaturen siedender Substanzen das spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen (bis 100°) und unter verschiedenem Druck, und namentlich wie sich die im Apparat enthaltene elastische Flüssigkeit ausdehnt und wie sich ihr Volum bei wechselndem Druck ändert, ermitteln zu lassen. Andere Apparate werden beschrieben, welche das spec. Gewicht der Dämpfe bei höheren Temperaturen siedender Substanzen erfahren zu lassen bestimmt sind: durch Ermittelung der Gewichte der zu untersuchenden Substanz und von Quecksilber, welche bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck eiserne Gefäſse von bekannter Capacität dampfförmig erfüllten (in diesen Gefäſsen — zwei zweckmäſsig in Einem Metallstück zusammengegossenen eisernen Flaschen, deren Hälse durch einliegende eiserne Kugeln nicht ganz dicht geschlossen sind — werden die zu untersuchende Substanz und das Quecksilber bis zur völligen Umwandlung in Dampf erhitzt, und die Gewichte der diese Räume dampfförmig erfüllenden Mengen werden nach dem Erkalten, wo die ganze Menge jedes Dampfes sich in dem Gefäſs, ohne daſs Verlust nach Auſsen statthat, verdichtet, nach den Regeln der chemischen Analyse ermittelt), oder durch Ermittelung (gleichfalls auf chemischem Wege) der Menge einer Substanz, welche in Dampfform eine eiserne Röhre von bekannter Capacität bei der Temperatur erfüllte, die durch ein daneben befindliches, aus einer ebensolchen Röhre bestehendes Gasthermometer (2) angegeben

(1) Ann. chim. phys. [3] LXIII, 45; Phil. Mag. [4] XXIII, 337. — (2) Regnault empfiehlt (Ann. chim. phys. [3] LXIII, 39; Dingl. pol. J. CLXII, 361) als Gasthermometer zur Messung hoher Temperaturen eine eiserne Röhre von bekannter Capacität anzuwenden, welche an ihren Enden mit capillaren, durch Hähne abschlieſsbaren Metallröhren ver-

Bestimmung d. spec. Gew. von Gasen und Dämpfen.

wird. Wir müssen uns hier damit begnügen, die Principien, auf welche diese Apparate basirt sind, kurz anzudeuten, bezüglich der näheren Beschreibung aber auf die Abhandlung und die sie begleitenden Abbildungen verweisen; Dampfdichtebestimmungen, welche mittelst dieser Apparate erhalten sind, hat Regnault nicht mitgetheilt.

L. Playfair und J. A. Wanklyn (1) haben Versuche zur Bestimmung von Dampfdichten bei niedrigen Temperaturen ausgeführt. Sie bestimmten das spec. Gewicht von Dämpfen, die mit permanenten Gasen gemischt sind; durch diese Beimischung wird nach Ihnen das Verhalten der Dämpfe, was die Beziehungen des Volums zur Temperatur betrifft, auch für niedrige Temperaturen dem der permanenten Gase näher kommend. Die Versuche wurden in zweierlei Weise angestellt. Entweder nach Gay-Lussac's Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte in der Art, dafs für ein bekanntes Gewicht einer Substanz gesucht wurde, welches Volum es als Dampf bei

sehen ist, durch die Röhre reines Wasserstoffgas streichen zu lassen, und die Temperatur, welcher die Röhre ausgesetzt ist, in der Art zu messen, dafs man das Gewicht des sie bei dieser Temperatur unter bekanntem Druck erfüllenden Wasserstoffgases bestimmt; dies soll geschehen, indem dieses Wasserstoffgas mittelst eines in die Röhre geleiteten Luftstroms ausgetrieben, über glühendes Kupferoxyd geführt und zu Wasser verbrannt, und das Gewicht des letzteren ermittelt wird. Ein anderes Verfahren zur Messung hoher Temperaturen gründet Regnault auf die Bestimmung der Menge Quecksilber, welche dampfförmig ein unvollkommen geschlossenes Gefäfs von Eisen, Porcellan o. a. von bekannter Capacität erfüllt; nachdem das überschüssig in das Gefäfs gebrachte Quecksilber in der hohen Temperatur, welche man messen will, verdampft ist, wird das Gefäfs aus dieser Temperatur herausgenommen und rasch erkalten gelassen, und die Menge des darin noch vorhandenen, nun verdichteten Quecksilbers ermittelt. — (1) Proceedings of the R. Soc. of Edinburgh IV, 395; Phil. Mag. [4] XXI, 398; Chem. News III, 122; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 231; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 101. Ausführlich Transact. of the R. Soc. of Edinb. XXII, Part III, 441; hieraus zur Ergänzung der früheren Mittheilung im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXII, 245; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 370.

Bestimmung d. spec. Gew. von Gasen und Dämpfen.

bekannter Temperatur und unter bekanntem Druck erfüllt; wo aber vorher ein bekanntes Volum eines indifferenten permanenten Gases in die Meſsröhre, in welcher dann die Substanz Dampf bildete, gebracht wurde. Oder nach Dumas' Verfahren durch Bestimmung des Gewichtes des ein bekanntes Volum unter bekannten Umständen erfüllenden Dampfes; in einem, vorher mit Luft gefüllt gewogenen Apparat (bezüglich der näheren Beschreibung desselben müssen wir auf die Abhandlung und die hier gegebene Abbildung verweisen), welcher zunächst mit einem indifferenten Gas gefüllt wird, streicht dieses Gas durch die Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, und mit dem Dampf derselben beladen durch ein dünnwandiges Glasgefäſs *A* von 200 bis 400 CC. Räumlichkeit; der ganze Apparat befindet sich in einem Flüssigkeitsbade von bekannter Temperatur; die Form der Zu- und der Ableitungsröhre an dem Gefäſse *A* gestattet, bei Beendigung des Versuchs diese Röhren, während *A* im Bade bleibt, abzuschmelzen, so daſs man in *A* eine Mischung des Gases und des Dampfes bei bekannter Temperatur und unter bekanntem Druck (dem Luftdruck) eingeschlossen erhält; man bestimmt wieder das Gewicht des (nun in drei Theile zerfallenen) Apparats, ferner die bei dem Oeffnen des Gefäſses *A* unter Wasser in dasselbe allmälig eindringende und dann die dasselbe ganz erfüllende Wassermenge (der Dampf wird als durch Wasser absorbirbar, das Gas als durch Wasser nicht absorbirbar angenommen), und gewinnt so die nöthigen Daten, das Volum des in *A* eingeschlossenen Gases und Dampfes, und unter Voraussetzung der Kenntniſs des spec. Gew. des Gases auch das absolute Gewicht dieser Dampfmenge zu berechnen und somit auf das spec. Gew. des Dampfes zu schlieſsen. Es wurde gefunden die Dampfdichte für Alkohol (bei Mischung des Alkoholdampfes mit etwa dem $^2/_3$fachen Volume Wasserstoffgas) = 1,562 bei 99°, 1,580 bei 83°,5, 1,592 bei 68° (ohne Beimischung von Wasserstoff-

Bestimmung d. spec. Gew. von Gasen und Dämpfen.

gas nach Gay-Lussac's Verfahren = 1,599 bei 100°,5, 1,602 bei 86°,5; die theoretische Dampfdichte ist = 1,589), für Aether (bei Mischung des Aetherdampfes mit etwa dem $^3/_2$fachen Volum Wasserstoffgas) = 2,499 bei 69°,5, 2,539 bei 20°,8 (ohne Beimischung von Wasserstoffgas = 2,541 bei 94°, 2,580 bei 52°; die theoretische Dampfdichte ist = 2,557); diese Dämpfe ergeben also mit Wasserstoffgas gemischt auch noch bei Temperaturen unterhalb ihres Siedepunktes dieselbe Dichtigkeit, welche sie bei höheren Temperaturen haben, und besitzen in dieser Mischung auch bei diesen niedrigen Temperaturen einen dem der Gase nahekommenden Ausdehnungscoëfficienten. — Für Essigsäure $C_4H_4O_4$ hatte bekanntlich Cahours die Dampfdichte bei 125° = 3,180, bei 130° = 3,105, bei 200° = 2,248 u. s. w., und erst oberhalb 320° constant, der theoretischen Dampfdichte 2,073 entsprechend gefunden. Playfair und Wanklyn fanden in einer Versuchsreihe, wo dem Essigsäuredampf etwa das doppelte Volum Wasserstoffgas beigemischt war, die Dampfdichte = 2,371 bei 116°,5, 2,292 bei 132°, 2,017 bei 163°, 1,936 bei 186°; in einer anderen, wo dem Essigsäuredampf etwa das $^4/_3$fache Volum Wasserstoffgas beigemischt war, die Dampfdichte = 2,623 bei 119°, 2,426 bei 130°,5, 2,350 bei 166°,5, 2,108 bei 182°, 2,055 bei 194°, 2,060 bei 212°,5. Sie erörtern, wie die Dampfdichte der Essigsäure durch Mischung des Dampfes mit Wasserstoffgas abgeändert wird und wie hier das Mischungsverhältniſs von Einfluſs auf die Gröſse der Abänderung ist, schlieſsen aber aus Versuchen für niedere Temperaturen, wo Sie die Dampfdichte der Essigsäure bei 95°,5 = 2,594 (das Volumverhältniſs des Essigsäuredampfes zum beigemischten permanenten Gas war = 1 : 5), bei 86°,5 = 3,172 (1 : 2,5), bei 79°,9 = 3,340 (1 : 8), bei 62°,5 = 3,950 (1 : 16) fanden, daſs bei niedrigeren Temperaturen dem Essigsäuredampf, in welchem Verhältnisse er auch mit einem permanenten Gase gemischt sei, eine eigenthümliche gröſsere Dichtigkeit als bei höheren

Bestimmung d. spec. Gew. von Gasen und Dämpfen.

Temperaturen zukomme; der Essigsäuredampf möge bei höheren Temperaturen die Dichtigkeit 2,073 (entsprechend der Condensation von $C_4H_4O_4$ auf 4 Vol.), bei niedrigeren Temperaturen die Dichtigkeit 4,146 (entsprechend der Condensation von $C_8H_8O_8$ auf 4 Vol.) haben, und er möge bei diesen verschiedenen Temperaturen verschiedene chemische Constitution besitzen. — Die Dampfdichte des salpeters. Aethyls wurde (dem Dampf war etwa das $^5/_3$fache Volum Stickgas zugemischt) bei 85°,5 = 3,112, bei 90° = 3,094, bei 70°,3 = 3,065, bei 64°,9 = 3,079 gefunden (die theoretische Dampfdichte ist = 3,144); die des Salpetersäurehydrats (der Dampf war in atmosphärischer Luft verbreitet) bei 68°,5 = 2,258, bei 40°,5 = 2,373 (für HNO_6 und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 2,177). — Für Untersalpetersäure (Stickgas wurde als das dem Dampf beizumischende Gas angewendet) wurde die Dampfdichte bei 97°,5 = 1,783, bei 24°,5 = 2,520, bei 11°,3 = 2,645, bei 4°,2 = 2,588 gefunden; Playfair und Wanklyn neigen zu der Annahme, der s. g. Untersalpetersäuredampf sei in niedriger Temperatur (unterhalb der gewöhnlichen) im Wesentlichen N_2O_8 mit der Dampfdichte 3,179, in höherer Temperatur (über 100°) im Wesentlichen NO_4 mit der Dampfdichte 1,589, bei zwischenliegenden Temperaturen eine Mischung beider, bei Temperaturwechsel in einander übergehender Substanzen. (Für die Untersalpetersäure wie für die Essigsäure hat die Annahme, bei niedrigeren Temperaturen sei der Ausdehnungscoëfficient des, wenn auch mit einem permanenten Gas gemischten, Dampfes von dem permanenter Gase verschieden, doch wohl gröfsere Wahrscheinlichkeit, als die von Playfair und Wanklyn in Betracht gezogenen Erklärungen.) — Ammoniakgas und Wasserdampf bei 100° zeigen die Raumerfüllung einer Mischung, und keine Contraction, welche auf chemische Einwirkung beider Substanzen schliefsen lassen könnte.

Spec. Wärme.

Im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über die specifische Wärme der starren Elemente hat Regnault (1) diese Eigenschaft für einige Elemente bestimmt, welche Er früher nicht in hinreichender Menge oder Reinheit erhalten konnte. Wir verweisen hier, was die Verbesserungen an Regnault's Apparat zur Bestimmung der spec. Wärme (wie früher nach der Mengungsmethode) betrifft, auf die Abhandlung; die bezüglich der einzelnen Elemente erhaltenen Resultate sind folgende. *Magnesium* ergab in 2 Versuchen die specifische Wärme zwischen 98 und 23° = 0,2466 und 0,2533, i. M. (im Mittel) = 0,2499, welche Zahl mit Mg = 12 das Product 3,00 giebt, in Uebereinstimmung mit dem für die meisten starren Elemente, wo das Product aus der spec. Wärme in das gewöhnlich angenommene (auf H = 1 bezogene) Atomgewicht = 3,0 bis 3,3 etwa ist, sich Ergebenden. Für *Lithium* wurde in 3 Versuchen die spec. Wärme zwischen 100 und 27° = 0,9405-0,9412, i. M. = 0,9408 gefunden, welche letztere Zahl mit Li = 7 das Product 6,59 giebt; Regnault — daran festhaltend, es seien die Atomgewichte der Elemente so anzunehmen, dafs sie mit der spec. Wärme für den starren Zustand ein annähernd constantes Product, 3,0 bis 3,3 etwa, geben — sieht hierin eine Bestätigung für die von Ihm schon (2) aus der spec. Wärme des Chlorlithiums gezogene Folgerung, es sei Li = 3,5 zu setzen und die Formel des Lithions Li_2O zu schreiben. *Osmium* ergab die spec. Wärme zwischen 98 und 19° = 0,03113, welche Zahl mit Os = 99,6 das Product 3,10 giebt. *Rhodium*, nach Regnault's Vermuthung noch iridiumhaltig, ergab in 2 Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 20° = 0,05522 und 0,05532, i. M. = 0,05527 (letztere Zahl giebt mit Rh = 52,2 das Product

(1) Ann. ch. phys. [3] LXIII, 5; Phil. Mag. [4] XXIII, 103; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 81; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 237; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 178. — (2) Jahresber. f. 1856, 43.

Spec. Wärme.

2,89); ein anderes Präparat in 2 Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 11° = 0,05742 und 0,05865, i. M. = 0,05803, welche letztere Zahl mit Rh = 52,2 das Product 3,03 giebt. *Iridium* ergab die spec. Wärme zwischen 99 und 17° in 2 Versuchen = 0,03246 und 0,03273, i. M. = 0,03259, welche Zahl mit Ir = 99 das Product 3,23 giebt (für anderes, wohl unreineres Iridium, wurde die spec. Wärme zwischen 98 und 21° = 0,04186 gefunden). Nach Brunner's Verfahren (1) dargestelltes *Mangan* (es liefs einen geringen Siliciumgehalt erkennen) gab in 2 Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 14° = 0,1207 und 0,1227, i. M. = 0,1217, welche Mittelzahl mit Mn = 27,5 das Product 3,35 giebt (unreineres im Kohletiegel reducirtes, viel Kohlenstoff und Silicium enthaltendes Mangan ergab die spec. Wärme zwischen 98 und 20° = 0,1332). Von *Nickel* wurden zwei Präparate untersucht: eins ergab in 2 Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 17° = 0,10659 und 0,10845, i. M. = 0,10752, welche letztere Zahl mit Ni = 29,5 das Product 3,17 giebt; das andere in 5 Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 12° = 0,10970-0,11169 i. M. = 0,1108, welche Mittelzahl mit Ni = 29,5 das Product 3,27 giebt. Für als rein betrachtetes reducirtes *Kobalt* wurde an einem Präparat in 4 Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 10° = 0,10494-0,10740, i. M. 0,10620, an einem anderen in 2 Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 8° = 0,10772 und 0,10682, i. M. = 0,10727 gefunden; erstere Mittelzahl giebt mit Co = 29,5 das Product 3,13, letztere 3,16 (für ein wohl unreineres Präparat wurde die spec. Wärme zwischen 97 und 12° = 0,10094 gefunden). *Wolfram*, aus Wolframsäure durch Reduction mittelst Wasserstoffs bei sehr hoher Temperatur erhalten, ergab in 2 Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 12° = 0,03358 und 0,03326, i. M. = 0,03342, welche Zahl mit W = 92 das Product 3,07

(1) Jahresber. f. 1857, 201.

Spec. Wärme. giebt. — Für krystallisirtes *Silicium* wurde die spec. Wärme an verschiedenen Präparaten bestimmt; für eines wurde sie in 3 Versuchen zwischen 98 und 19° = 0,1655-0,1686, i. M. = 0,1673, für ein zweites in 2 Versuchen zwischen 98 und 15° = 0,1757 und 0,1767, i. M. = 0,1762, für ein drittes in 3 Versuchen zwischen 100 und 12° = 0,1712-0,1751, i. M. = 0,1742, für ein viertes in 3 Versuchen zwischen 100 und 21° = 0,17811-0,17986, i. M. = 0,1787 gefunden; die Durchschnittszahl aus diesen vier Mittelzahlen ist 0,1774. Für geschmolzenes Silicium wurde dieselbe spec. Wärme gefunden; solches ergab die spec. Wärme zwischen 100 und 21° in 2 Versuchen = 0,1755 und 0,1738, i. M. = 0,1747, nach nochmaligem Schmelzen in 2 Versuchen = 0,1732 und 0,1767, i. M. = 0,1750 (für ein anderes, vielleicht von eingeschlossener schlackiger Masse nicht freies Präparat wurde die spec. Wärme zwischen etwa denselben Temperaturen = 0,1557, für ein noch anderes = 0,1630 gefunden). Die spec. Wärme des Siliciums = 0,176 giebt mit Si = 21 das Product 3,70, mit Si = 14 2,46, mit Si = 7 1,23, mit keinem der für das Silicium vorgeschlagenen Atomgewichte also ein solches Product, wie es sonst aus dem Atomgewicht eines starren Elementes und der spec. Wärme desselben folgt; man müfste, damit sich dies auch für das Silicium wiederfinde, Si = 17,5 setzen (die Formel der Kieselsäure = Si_2O_5 schreiben), wo sich das Product = 3,08 ergäbe; Regnault selbst erwähnt aber der Möglichkeit, dafs das Silicium bezüglich der spec. Wärme ähnliche Anomalien zeige, wie sie für den Kohlenstoff in den verschiedenen Zuständen desselben nachgewiesen sind, und dafs die spec. Wärme des krystallisirten wie des geschmolzenen Siliciums vielleicht nicht diejenige sei, welche diesem Element in seinen Verbindungen zukommt (1). — Die spec. Wärme des

(1) Th. Scheerer (Nachrichten von d. Univers. u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1862, Nr. 9, S. 152) ist nach seiner eigenen

Bors suchte Regnault für die verschiedenen Zustände dieses Elements (1) zu bestimmen. Die Versuche mit amorphem Bor ergaben kein sicheres Resultat (2); für graphitartiges Bor wurde in 3 Versuchen die spec. Wärme zwischen 100 und 17° = 0,2275-0,2481, i. M. = 0,2352 ge-

Spec. Wärme.

Erkenntniſs des Aluminiumgehalts in krystallisirtem Silicium der Ansicht, auch das von Regnault untersuchte Silicium möge mindestens meistens aluminiumhaltig gewesen sein und dem reinen Silicium deshalb die kleinste spec. Wärme, welche Regnault fand (0,1557), oder eine noch kleinere zukommen. Es werde durch diese Correction der spec. Wärme das Product mit Si = 21 dem sonst gewöhnlich sich ergebenden genähert, und dieses Atomgewicht des Siliciums dadurch wahrscheinlicher, Si = 14 im Gegentheil weniger wahrscheinlich. Auch das spec. Volum des Siliciums, welches für Si = 21 gerade das 5 fache von dem des Diamants, wie die von Scheerer bezüglich des Verhaltens der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit kohlens. Alkali erhaltenen Resultate (Jahresber. f. 1860, 142) scheinen Letzterem sehr evident dafür zu sprechen, daſs das Atomgewicht des Siliciums Si = 21, die Formel der Kieselsäure = SiO_3 zu setzen sei. — (1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 277; f. 1857, 86 ff. — (2) Wurde amorphes Bor in stark zusammengepreſstem Zustand zur Ermittelung der spec. Wärme stark abgekühlt und dann in wärmeres Wasser getaucht, so entwich eine groſse Menge Luft, die bei der niedrigeren Temperatur absorbirt worden war, und machte das Resultat des Versuches unsicher. Bei dem Erhitzen von amorphem Bor in einem von den Dämpfen aus siedendem Wasser umgebenen Raum erwärmte es sich in Folge theilweiser Oxydation zu Borsäure bis über 100°; bei 3 Versuchen, wo so erhitztes Bor in kaltes Wasser gebracht und eine Correction für die Menge der gebildeten Borsäure bezüglich der bekannten spec. Wärme derselben (aber nicht bezüglich der bei der Bildung von Borsäurehydrat und der Lösung desselben in Wasser statthabenden Wärmewirkungen) angebracht wurde, ergab sich die spec. Wärme des amorphen Bors = 0,4053; 0,3483; 0,3598; Regnault urtheilt, daſs diese unter sich wenig übereinstimmenden Zahlen nicht einmal als die spec. Wärme des amorphen Bors annäherungsweise gebend zu betrachten sind. Zusammengepreſstes amorphes Bor zeigte nach längerem Erhitzen in Wasserstoffgas auf 200° und nachherigem Erkalten in diesem Gas keine Aenderung seines Aussehens, aber nun an die Luft gebracht entzündete es sich und verbrannte es zu Borsäure, unter gleichzeitiger Bildung von viel Wasser; hiernach hatte das amorphe Bor beim Erkalten in Wasserstoffgas in seinen Poren eine groſse Menge dieses Gases verdichtet, die sich dann in Berührung mit Luft entzündete.

Spec. Wärme. funden; von krystallisirtem Bor wurden drei verschiedene Präparate untersucht, deren eines die spec. Wärme zwischen 100 und 10° in 3 Versuchen = 0,2552-0,2657, i. M. = 0,2622, ein zweites in 2 Versuchen = 0,2280 und 0,2226, i. M. = 0,2253, ein drittes in 2 Versuchen = 0,2584 und 0,2564, i. M. = 0,2574, ergab. Regnault betrachtet nur die für das krystallisirte Bor erhaltenen Resultate als etwas Vertrauen verdienend und setzt die spec. Wärme desselben = 0,250, welche Zahl mit B = 10,9 das Product 2,73 giebt; die annähernde Uebereinstimmung dieses Productes mit dem für andere starre Elemente gefundenen betrachtet Regnault indefs nicht als einen Beweis dafür, dafs dem Bor wirklich dieses Atomgewicht (der Borsäure die Formel BO_3) zukomme, sofern das krystallisirte Bor wohl noch ein anderes Element enthalten könne, welches die spec. Wärme des Bors erheblich abändere.

Schiel (1) hat besprochen, dafs Ihm die Elemente bezüglich des Productes aus dem Atomgewicht A (wenn dies den neueren Ansichten gemäfs angenommen wird) in die spec. Wärme c zwei bestimmt unterschiedene Gruppen zu bilden scheinen, für deren eine (die gasförmigen Elemente umfassend) $A \cdot c = 3{,}35$ etwa und für deren andere (die flüssigen und festen Elemente umfassend) $A \cdot c = 6{,}6$ etwa sei, und dafs vielleicht allgemein die spec. Wärme eines einfachen Körpers für den gasförmigen Zustand halb so grofs sei, als für den flüssigen oder festen. Er betrachtet noch die spec. Wärme verschiedener Verbindungen für den gasförmigen Zustand (bei constantem Druck) und findet $A \cdot c$ nahezu gleich bei $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$, bei $\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_5\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$, $\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_3Ɵ\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$, und $\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_5\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}S$, und dafs ein annähernd gleichmäfsiges Wachsen des Productes $A \cdot c$ stattzuhaben scheine

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 95 ff.

bei dem Uebergang von $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ zu $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ und von diesem zu $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$.

Schmelzen und Erstarren.

Auf die von Minary und Résal (1) ausgeführten Experimentaluntersuchungen über die zum Schmelzen des Roheisens, ferner des Zinns, Blei's, Zinks, der Glockenbronce, des Geschützmetalls und des Messings erforderliche Wärme können wir hier nur hinweisen.

Wird Wasser aufser Berührung mit einem festen Körper, in einer sich nicht damit mischenden Flüssigkeit von gleichem spec. Gew. schwebend, erkaltet, so bleibt es nach Dufour (2) noch weit unter 0° flüssig. In einem Gemische von Mandelöl und Chloroform (oder von gleichen Theilen Mandelöl und Steinöl wozu man noch die nöthige Menge Chloroform mischt) von gleichem spec. Gewicht mit Wasser bildet dieses schwebende Kugeln, welche bei nun (in einer Kältemischung) eingeleiteter Erkaltung meistens bei —8 bis —10°, einige (die kleineren) selbst bei — 20° flüssig bleiben. Das Erstarren des unter 0° erkalteten Wassers erfolgt nicht bei dem Schütteln, manchmal bei dem Berühren oder Umrühren mit einer Glas- oder Metallstange, sofort aber stets bei Berührung mit einem Stück Eis.

Wie Dufour weiter mittheilt (3), können auch andere Substanzen aufser Berührung mit festen Körpern weit unter ihrem Schmelzpunkt flüssig bleiben. So z. B. geschmolzener Schwefel in Chlorzinklösung von gleichem oder etwas gröfserem spec. Gewicht (im letzteren Fall

(1) Ann. min. [5] XIX, 401; Dingl. pol. J. CLXIII, 32; Anzeige einiger Resultate Compt. rend. LII, 1072. — (2) Compt. rend. LII, 750; Phil. Mag. [4] XXI, 543; theilweise Ann. Ch. Pharm. CXXI, 366; ausführlich N. Arch. ph. nat. X, 346; Pogg. Ann. CXIV, 530. Wir können hier auf die Betrachtungen, welche Dufour bezüglich der Bildung des Hagels an obige Beobachtungen knüpft, nicht eingehen. — (3) Compt. rend. LII, 878; Phil. Mag. [4] XXII, 79; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 366; ausführlich N. Arch. ph. nat. XI, 22.

kann man eine Oelschichte über der Chlorzinklösung die Kugeln von geschmolzenem Schwefel überdecken lassen) frei schwebend in Kugeln von 6^{mm} Durchmesser noch bei 50^0, in kleineren Kugeln selbst bei gewöhnlicher Temperatur, und oft bewirkt bei 70 bis 80^0 selbst die Berührung des Schwefeltropfens mit Glas oder Metall nicht die Erstarrung. Unter denselben Umständen blieben gröfsere Kugeln aus geschmolzenem Phosphor bei 20^0, kleinere Tropfen von 0,5 bis 2^{mm} Durchmesser selbst bei 0^0 flüssig, und in solchen Phosphorkugeln war bei 25^0 oft selbst durch Schütteln oder Berühren mit Glas oder Metall oder Schwefel nicht das Erstarren zu bewirken, wohl aber immer sofort durch Berührung mit einem Stückchen festen Phosphors. Naphtalin ist bei seinem Schmelzpunkte (79^0) nur sehr wenig spec. leichter als Wasser, und wenn es in einem mit heifsem Wasser gefüllten Kolben geschmolzen und der Kolben dann so geneigt wird, dafs das Naphtalin sich im Bauch des Kolbens befindet, so adhärirt das Naphtalin nicht an die Glaswandung, sondern bildet eine Kugel, die bei nachherigem Erkalten bei einem Durchmesser von 8^{mm} noch bei 55^0, bei einem Durchmesser von 1 bis $1{,}5^{mm}$ noch bei 40^0 flüssig sein kann, bei Berührung mit einem festen Körper aber augenblicklich erstarrt. — Natrium in flüssigem Naphtalin und Kalium in einer Auflösung von Naphtalin in Steinöl von gleichem spec. Gew. geschmolzen und schwebend blieben bei nachherigem Erkalten nicht unterhalb ihres Schmelzpunktes flüssig, vielleicht deshalb, weil sie sich in den angewendeten Flüssigkeiten mit einer dünnen Oxydationskruste bekleideten.

Ueber das Gefrieren von Salzlösungen vgl. bei Lösungen.

Transpiration von Flüssigkeiten.

Th. Graham (1) hat Untersuchungen veröffentlicht über die Beziehungen zwischen der Transpiration — dem

(1) Phil. Trans. f. 1861, 373; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 90; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XI, 381; Compt. rend. LIII, 774; Instit. 1861, 384.

Transpiration von Flüssigkeiten.

unter Druck erfolgenden Durchgang durch eine Capillarröhre — von Flüssigkeiten und der chemischen Zusammensetzung derselben. Diese Untersuchungen schliefsen sich an die früher von Poiseuille (1) ausgeführten an, speciell an des Letzteren Wahrnehmung, dafs der dem Aequivalentverhältnifs $C_4H_6O_2 + 6HO$ entsprechend verdünnte Alkohol langsamer transpirirt, als alkoholärmerer oder alkoholreicherer, das Maximum der Transpirationsverzögerung somit hier ein bestimmtes Hydrat des Alkohols (dasjenige, bei dessen Bildung auch die stärkste Verdichtung statt hat) anzeigt. — Graham stellte seine Versuche in ähnlicher Weise wie Poiseuille an. An einem etwa 2^{mm} weiten, bei den Versuchen vertical stehenden Glasrohr war ein 4 bis 8 CC. fassendes Gefäfs aufgeblasen; der unter dem Gefäfs befindliche Theil des Glasrohres war rechtwinkelig umgebogen und an ihn eine feine Capillarröhre von 3 bis 4 Zoll Länge und etwa $0{,}1^{mm}$ Weite gelöthet; der über dem Gefäfs befindliche Theil des Glasrohres konnte in Verbindung gesetzt werden mit einem luftverdünnten Raum, und so durch Aufsaugen der zu untersuchenden Flüssigkeit durch das Capillarrohr das Gefäfs gefüllt werden, oder mit einem luftverdichteten Raum, wo dann unter dem Druck dieser verdichteten Luft der Ausflufs der Flüssigkeit durch die Capillarröhre, die Transpiration, statt hatte. Es wurde die Zeit (Transpirationszeit) beobachtet, innerhalb welcher die Flüssigkeit aus einem Apparat von einer Marke oberhalb des Gefäfses bis zu einer Marke unterhalb desselben ausflofs; diese Transpirationszeit (*T*) geben wir in dem Folgenden immer an, bezogen auf die von Wasser unter denselben Umständen als Einheit; bei Graham's Versuchen war der Druck, welcher den Ausflufs der Flüssigkeit bedingte, stets dem Einer Atmosphäre (760^{mm} Quecksilberhöhe) gleich, und die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 139.

Transpiration von Flüssigkeiten.

Temperatur, wenn sie nicht ausdrücklich anders angegeben ist, stets = 20°. — Wenn zu Salpetersäure NHO_6, für welche T = 0,9899, Wasser zugefügt wird, so wächst zunächst T, bis auf 100 Th. NHO_6 42,85 Th. Wasser (dem Aequivalentverhältniſs $NHO_6 + 3HO$ entsprechend, welchem auch die den höchsten Siedepunkt besitzende verdünnte Salpetersäure sich nähert) zugesetzt sind, für welche Verdünnung T = 2,1034, und bei noch weiterem Zusatz von Wasser nimmt T wieder ab, ist z. B. für die Verdünnung von 100 Th. NHO_6 mit 45 Th. Wasser = 2,0977, mit 100 Th. Wasser = 1,7040, mit 200 Th. Wasser = 1,3563. Für Schwefelsäure SHO_4 ist T = 21,6514; T wächst zunächst bei Zusatz von Wasser, bis zur Verdünnung von 100 Th. SHO_4 mit 17,5 Wasser, wo T = 23,7706, und nimmt bei Zusatz von noch mehr Wasser wieder ab; die Verdünnung, für welche T am gröſsten ist, kommt der dem Aequivalentverhältniſs $SHO_4 + HO$ entsprechenden sehr nahe. Für Essigsäure $C_4H_4O_4$ wurde T = 1,2801 gefunden; es wächst T bei Zusatz von Wasser bis zu 2,7040, welche Zahl für die dem Aequivalentverhältniſs $C_4H_4O_4 + 2HO$ entsprechende Verdünnung gefunden wurde, und nimmt bei Zusatz von noch mehr Wasser wieder ab. Bei Buttersäure (für $C_8H_8O_4$ ist T = 1,565) wurde ein Maximum der Transpirationszeit für die dem Aequivalentverhältniſs $C_8H_8O_4 + 3HO$ entsprechende Verdünnung (dafür T = 3,341) gefunden, für Valeriansäure (für $C_{10}H_{10}O_4$ ist T = 2,155) Wachsen der Transpirationszeit bis zur Verdünnung von 1 Aeq. $C_{10}H_{10}O_4$ mit 2 Aeq. HO (für diese Verdünnung ist T = 3,839; bei Zusatz von noch mehr Wasser entsteht zunächst keine homogene Mischung). Für Ameisensäure hingegen giebt es keine Verdünnung, für welche T ein Maximum wäre, sondern T nimmt bei Zusatz von Wasser stetig ab; T wurde gefunden für die Mischung von 100 Th. $C_2H_2O_4$ mit 3,73 Th. Wasser = 1,718, mit 19,56 Th. Wasser = 1,653, mit 39,13 Th. Wasser = 1,486 u. s. w. Auch für wässerige Chlorwas-

Transpiration von Flüssigkeiten.

serstoffsäure giebt es keine Verdünnung mit einem Maximum der Transpirationszeit, sondern von der concentrirtesten, auf 100 Th. ClH 221,8 Th. Wasser enthaltenden Säure (für welche $T = 1{,}7356$) an nimmt die Transpirationszeit bei weiterem Zusatz von Wasser fortwährend ab; diese Abnahme scheint für die auf 100 Th. ClH 290 bis 296 Th. Wasser enthaltenden Verdünnungen eine nur sehr langsame zu sein, und Graham betrachtet die hier statthabende Verzögerung in der Abnahme der Transpirationszeit als das Hydrat ClH + 12HO anzeigend. Für Alkohol fand Graham das von Poiseuille gefundene Resultat, wonach für die dem Aequivalentverhältniſs $C_4H_6O_2$ + 6 HO entsprechend zusammengesetzte Verdünnung ein Maximum der Transpirationszeit statthat, bestätigt; T ist für wasserfreien Alkohol = 1,1957, für die eben angegebene Verdünnung = 2,7872, für noch verdünnteren Alkohol wieder kleiner. Für Methylalkohol (verschiedene Proben desselben, obgleich alle aus krystallisirtem oxals. Methyl dargestellt, ergaben etwas differirende Resultate) wurde Entsprechendes gefunden: T für wasserfreien Methylalkohol = 0,630, bei Zusatz von Wasser zunächst wachsend, bis zu der dem Aequivalentverhältniſs $C_2H_4O_2$ + 6HO entsprechenden Verdünnung für welche $T = 1{,}8021$, und bei Zusatz von noch mehr Wasser wieder abnehmend. Für Amylalkohol wurde $T = 3{,}649$ gefunden. Graham hebt hervor, daſs die Transpirationszeit für die untersuchten homologen Alkohole mit dem Höherstehen derselben in der Reihe und dem Steigen des Siedepunktes wächst, daſs dasselbe für die homologen Säuren Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure statthat, und auch für die homologen Aetherarten $C_nH_nO_4$ (Er fand T für ameisens. Aethyl = 0,511, für essigs. Aethyl = 0,553, für butters. Aethyl = 0,750, für valerians. Aethyl = 0,827). Die Erwartung, daſs, wie bei den einatomigen Alkoholen ein Hydrat mit 6HO durch ein Maximum der Transpirationszeit, so bei dem dreiatomigen Alkohol

Transpiration von Flüssigkeiten.

Glycerin ein Hydrat $C_6H_8O_6 + 18 HO$ sich in ähnlicher Weise durch Etwas Besonderes bezüglich der Transpiration auszeichnen möge, fand sich nicht bestätigt; Versuche bei 20° wie solche bei 60° ergaben für wässerige Glycerinlösungen, deren Zusammensetzung der des eben genannten Hydrats nahe lag, dafs die Transpirationszeit ziemlich gleichmäfsig in dem Mafse abnimmt, wie der Wasserzusatz steigt. Für Aceton wurde $T = 0{,}401$ gefunden; bei Wasserzusatz wächst zunächst die Transpirationszeit, bis zu der dem Aequivalentverhältnifs $C_6H_6O_2 + 12 HO$ entsprechenden Verdünnung, für welche $T = 1{,}604$, und nimmt bei noch weiterem Zusatz wieder ab. — Graham betrachtet eine Beziehung zwischen der Transpirabilität von Flüssigkeiten und der chemischen Zusammensetzung derselben, ähnlich wie sie für den Siedepunkt und die Zusammensetzung festgestellt ist, als nachgewiesen, und betont namentlich, dafs homologe Flüssigkeiten sich auch bezüglich der Transpiration in dieselbe Reihenfolge zu stellen scheinen, wie bezüglich gewisser anderer physikalischer Eigenschaften und der Zusammensetzung (die Ameisensäure stellt sich aber mit den homologen Säuren bezüglich der Transpiration *nicht* so in eine Reihe), und dafs ferner die Transpiration ein Hülfsmittel abgiebt, bestimmte Verbindungen, namentlich von Flüssigkeiten mit Wasser, durch ein besonderes Verhalten bezüglich der Transpiration erkennen zu lassen. Schliefslich geht Er noch auf einige theoretische Betrachtungen über die Transpiration und namentlich die Verzögerung derselben bei gewissen Verdünnungen von Flüssigkeiten mit Wasser ein. — Wir können hier von den zahlreichen von Graham mitgetheilten Versuchsresultaten — Bestimmungen der Transpirationszeit und des spec. Gew. für die im Vorstehenden genannten Flüssigkeiten und zahlreiche Verdünnungen derselben — nur wenige Zahlen mittheilen, welche für die Verdeutlichung der von Graham ausgesprochenen allgemeineren Folgerungen nöthig sind; wir müssen hinsicht-

lich der vollständigeren Einsicht in diese Resultate und namentlich auch bezüglich der umfassenden Versuche, welche Graham über die Transpiration des Wassers und des Alkohols bei verschiedenen Temperaturen mittheilt, auf die ausführlichere Abhandlung verweisen.

Sieden.

Dafs Flüssigkeiten bis über die Temperatur, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfes dem auf sie wirkenden Luftdruck das Gleichgewicht hält, erhitzt werden können, wurde gewöhnlich der Adhäsion der Flüssigkeit zu den Gefäfswandungen und der Abwesenheit absorbirter Luft zugeschrieben. Nach Dufour (1) kann eine Flüssigkeit auch weit über jene Temperatur erhitzt werden, wenn sie von einer anderen Flüssigkeit rings umgeben ist. Wird Wasser tropfenweise zu 105 bis 110° heifsem Leinöl gesetzt, so fallen die Wassertropfen langsam durch das Oel, ohne hier Dampfbildung zu zeigen, welche erst und zwar sehr lebhaft und unter Zurückstofsen des Wassertropfens eintritt, wenn dieser mit dem Boden des Gefäfses in Berührung ist. Durch Zusatz von etwas fettem Oel zu Nelkenöl läfst sich eine Flüssigkeit erhalten, in welcher Wasser, in Kugeln von 1 bis 10 und mehr MM. Durchmesser frei schwebt; bei vorsichtigem Erwärmen kann die Temperatur auf 120 bis 170 und selbst 175° steigen, ohne dafs das in dem Oel schwebende Wasser (dieses war gewöhnliches, weder destillirt noch ausgekocht) ins Kochen kommt oder überhaupt Dampfbildung zeigt; letztere tritt aber mit Heftigkeit ein, sobald ein solcher überhitzter Wassertropfen mit einem festen Körper, der Gefäfswandung oder einem Glas- oder Metallstab oder namentlich einer Holz- oder Kohlenspitze oder einem Salzkrystall in Berührung kommt. In ähnlicher Weise läfst sich Chloroform (für sich bei 61° siedend) in passend concentrirter Chlorzinklösung auf 90

(1) Compt. rend. LII, 986; Instit. 1861, 178; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 367; Phil. Mag. [4] XXII, 167; Chem. News IV, 20; ausführlich, zusammen mit den folgenden Untersuchungen, N. Arch. ph. nat. XII, 210.

Sieden. bis 100° erhitzen; auch hier tritt oberhalb 70° bei Berührung des Chloroforms mit einem festen Körper heftige Dampfbildung ein.

In einer späteren Mittheilung (1) beschreibt Dufour noch folgende Versuche. Wenn man Schwefel in Oel oder besser noch in Stearinsäure schmilzt, so erhält man zwei deutlich geschiedene Schichten von verschiedenem spec. Gewicht; bringt man etwas von einer Salzlösung in das Oel, so schwimmt dieselbe in Form eines abgeplatteten Tropfens auf dem flüssigen Schwefel. Unter diesen Umständen können Tropfen (und zwar von 6 bis 8 MM. Durchmesser) von 15procentiger Chlornatriumlösung, 10procentiger Kupfervitriol-, Salpeter- oder Chlorkaliumlösung auf 125 bis 130° erhitzt werden, ohne ins Sieden zu kommen; dieses tritt aber wiederum bei Berührung mit einem festen Körper mit Heftigkeit ein. Wird condensirte schweflige Säure (Siedepunkt — 10°; spec. Gew. 1,49 bei — 20°) in eine auf etwa — 15° erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Wasser von demselben spec. Gew. gebracht, so dafs sie darin schwebende Kugeln bildet, und das Ganze nun sich erwärmen gelassen, so bleibt die schweflige Säure auch noch oberhalb — 10° flüssig, bis zu 0° und manchmal selbst bis zu + 8°; das Sieden der überhitzten flüssigen schwefligen Säure tritt immer sofort mit grofser Heftigkeit ein, wenn eine solche Kugel mit einem festen Körper in Berührung kommt. — Dufour hebt hervor, wie auch diese Versuche zeigen, dafs das Eintreten des Siedens einer Flüssigkeit nicht ausschliefslich durch die Erwärmung der letzteren bis zu der Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Dampfes den äufseren Druck eben überwindet, bedingt ist, sondern für die Aenderung des Aggregatzustandes die Molecularanziehungen im Innern

(1) Compt. rend. LIII, 846; Instit. 1861, 390; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 368; ausführlich, zusammen mit den vorhergehenden Versuchen, N. Arch. ph. nat. XII, 210.

der Flüssigkeit und zwischen der Flüssigkeit und den mit ihr in Berührung stehenden Körpern in Betracht kommen.

Ueber den Siedepunkt von Salzlösungen und die Temperatur der aus siedenden Lösungen entweichenden Dämpfe vgl. bei Lösungen.

Spannkraft von Dämpfen.

H. Buignet (1) hat seine Ansicht erörtert, es könne die gegenseitige Verwandtschaft zweier flüchtiger Flüssigkeiten gemessen werden durch die relative Erniedrigung der Spannkraft des Dampfs des Gemisches (durch $\frac{F - f}{F}$, wo F die Summe der Spannkräfte bedeutet, welche den beiden flüchtigen Körpern, einzeln betrachtet, bei einer gewissen Temperatur zukommen, f die Spannkraft des Dampfes aus einer Mischung beider Körper bei derselben Temperatur); Er bemerkt selbst, dafs für dieselben Flüssigkeiten, je nach der Zusammensetzung der Mischung und je nach der Temperatur, diese Erniedrigung eine verschiedene ist. Er hebt noch hervor, dafs die Spannkraft des Dampfes aus einer Mischung von 1000 Th. Wasser mit 1 Th. Cyanwasserstoffsäure bei 15° kaum gröfser ist, als die des Dampfes aus reinem Wasser.

Diffusion von Gasen.

H. Sainte-Claire Deville (2) hat eine Mittheilung gemacht über den Einflufs, welchen die Wandungen gewisser Gefäfse auf die Bewegung und die Zusammensetzung der sie durchströmenden Gase ausüben. Er bespricht namentlich, dafs unglasirte irdene oder steingutene Röhren, wenn Wasserstoffgas durch sie strömt, diesem und dem die Röhren aufsen umgebenden Gas den Durchgang

(1) J. pharm. [3] XL, 7, 336; Anzeige der Untersuchung Compt. rend. LII, 1082. — (2) Compt. rend. LII, 524; Instit. 1861, 104; N. Arch. ph. nat. XI, 69; Dingl. pol. J. CLX, 359; im Ausz. Rép. chim. pure III, 173; Phil. Mag. [4] XXII, 61. An Deville's Angaben sich anschliefsende Beobachtungen von Résal und Minary über die Diffusion von Gasen durch stark erhitzte porcellanene, nur innen glasirte Röhren vgl. Compt. rend. LIV, 682; Instit. 1862, 107.

gestatten. Deville's Angaben schliefsen sich ganz an die Thatsachen an, welche man bezüglich der Diffusion von Gasen, gerade durch Irdenzeug oder unglasirtes Steingut, schon länger kennt (1).

Compression

Andrews (2) hat einige permanente Gase der Wirkung starken Drucks und niedriger Temperatur unterworfen. Die Compression ging in einem starken engen Glasrohr vor sich. Zuerst wurde die Spannkraft der bei der Electrolyse von Wasser sich entwickelnden Gase angewendet und hierbei Sauerstoffgas auf $^1/_{300}$ von dem Volum, welches es unter gewöhnlichem Luftdruck hat, comprimirt. Durch mechanische Mittel wurde, unter Anwendung von Druck allein (*D*) oder von Druck und gleichzeitiger Erkaltung in einem Gemische von fester Kohlensäure und Aether (*D* u. *K*) atmosphärische Luft auf $^1/_{371}$ (*D*) und $^1/_{675}$ (*D* u. *K*), Sauerstoffgas auf $^1/_{324}$ (*D*) und $^1/_{554}$ (*D* u. *K*), Wasserstoffgas auf $^1/_{500}$ (*D* u. *K*), Kohlenoxydgas auf $^1/_{278}$ (*D* und *D* u. *K*), Stickoxydgas auf $^1/_{310}$ (*D*) und $^1/_{680}$ (*D* u. *K*) des ursprünglichen Volums comprimirt. Bei keinem dieser Gase war etwas eine Verflüssigung Anzeigendes zu bemerken. Die Volumverminderung war der angewandten Druckkraft merklich proportional, bis die Gase auf $^1/_{300}$ oder $^1/_{350}$ ihres Volums comprimirt waren; bei stärkerer Compression fand etwas stärkere Volumverminderung, als die nach dem Druck zu erwartende, statt. Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas schienen dem Druck gröfseren Widerstand zu leisten, als Sauerstoffgas und Stickoxydgas.

Optisch-chemische Untersuchungen.

Kirchhoff und Bunsen haben ihre Untersuchungen über chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen, bezüglich deren wir nach der ersten ausführlicheren Abhand-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 24. — (2) Chem. News IV, 158; Instit. 1862, 36.

Optisch-chemische Untersuchungen.

lung (1) im vorhergehenden Jahresberichte, S. 598 ff. berichteten, fortgesetzt. Wir führen hier zunächst an, dafs Sie in ihrer zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand (2) einen vervollkommneten Apparat für diese Beobachtungen beschreiben, welcher bequemer zu handhaben ist wie der früher von Ihnen benutzte, hellere und schärfere Bilder giebt, die Spectren zweier Lichtquellen auf das Schärfste mit einander zu vergleichen erlaubt und gleichzeitig mit den Spectren eine, leichtere Uebersicht gewährende Scale zeigt; wir können bezüglich der Anordnung dieses Apparats, wie der im Folgenden genannten, da eine kürzere Beschreibung nicht wohl ohne Beihülfe von Abbildungen zu geben ist, nur auf die Abhandlung verweisen. Einen höchst vervollkommneten Apparat zur Beobachtung und Vergleichung der von natürlichen und künstlichen Lichtquellen hervorgebrachten Spectren beschrieb Kirchhoff in seinen Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente (3). Crookes (4) beschrieb die von ihm gewählte Construction eines Spectroscops für chemisch-analytische Untersuchungen, Mousson (5) die eines möglichst einfachen und wohlfeilen Spectroscops.

Kirchhoff und Bunsen haben die Spectralreactionen der von ihnen neuentdeckten Alkalimetalle, des Cäsiums und Rubidiums (vgl. den Bericht über unorganische Chemie)

(1) Diese Abhandlung findet sich auch ausführlich Ann. ch. phys. [3] LXII, 452. — (2) Pogg. Ann. CXIII, 337; Phil. Mag. [4] XXII, 329, 498; Ann. ch. phys. [3] LXIV, 257; die Beschreibung und Abbildung des Apparats auch J. pr. Chem. LXXXV, 74; Zeitschr. anal. Chem. I, 49; Mittheilung über die Einrichtung desselben, aus d. Verhandl. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg II, Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 669; N. Jahrb. Pharm. XVI, 286. — (3) Abhandlungen der Berliner Academie 1861, S. 63. — (4) Aus d. Mechanics Magazine, Juni 1861, 381 in Dingl. pol. J. CLXI, 339. — (5) In seiner Abhandlung über Spectralbeobachtungen Pogg. Ann. CXII, 428 und in seinem Resumé unserer Kenntnisse über das Spectrum N. Arch. ph. nat. X, 221.

Optisch-chemische Untersuchungen.

beschrieben (1), und neuerdings (2) vergleichende Abbildungen der Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden gegeben. Sie hatten bei den Beschreibungen und Abbildungen der Spectren nur die vorzugsweise characteristischen Linien in diesen hervorgehoben; die Aufmerksamkeit ist nun auch noch auf einige andere Linien gelenkt worden, wie z. B. auf eine blaue im Calciumspectrum, welche F. W. und A. Dupré zuerst einem neuen, mit Baryum, Strontium und Calcium in Eine Gruppe zu stellenden Metalle zuschrieben (3), und auf eine blaue im Lithiumspectrum, welche Tyndall (4) und Frankland (5) besprachen, Letzterer unter Hervorhebung, dafs sie durch Chlorlithium in sehr heifser (Wasserstoff-)Flamme, nicht in weniger heifser (Leuchtgas-)Flamme hervorgebracht wird. Kirchhoff und Bunsen hatten schon früher darauf aufmerksam gemacht, dafs unter verschiedenen Umständen der Anblick der Spectren ein wesentlich anderer sein kann, namentlich was das Auftreten neuer Linien und das Helligkeitsverhältnifs der auch unter anderen Umständen sichtbaren Linien betrifft; Kirchhoff (6) hat noch besonders erörtert, dafs, so wenig die Lage, so sehr das Intensitätsverhältnifs der hellen Linien in dem Spectrum eines glühenden Dampfes je nach der Masse und Temperatur desselben verschieden sein kann. Die Spectren

(1) In der S. 41 unter (2) angef. Abhandl. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 1. — (3) F. W. u. A. Dupré Phil. Mag. [4] XXI, 86; Chem. News III, 116; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 199; vgl. Crookes' Bemerkung Chem. News III, 129; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 200; F. W. u. A. Dupré's Berichtigung ihrer Folgerung Phil. Mag. [4] XXI, 239. — (4) Phil. Mag. [4] XXII, 151, 473; Chem. News IV, 63, 303. — (5) Phil. Mag. [4] XXII, 472; Chem. News IV, 303; N. Arch. ph. nat. XIII, 164. — (6) In der S. 41 unter (3) angef. Abhandl.; daran erinnert Roscoe (Phil. Mag. [4] XXIII, 63; Instit. 1862, 127; N. Arch. ph. nat. XIII, 257), welcher hier auch einige vorläufige Mittheilungen über zwei von Clifton und Ihm im Lithiumspectrum beobachtete blaue Linien macht, die anscheinend mit zwei im Strontiumspectrum auftretenden blauen Linien coïncidiren.

Optisch-chemische Untersuchungen.

verschiedener Elemente hat Kirchhoff (1) sehr genau untersucht und beschrieben, namentlich die von Metallen; zur Hervorbringung dieser Spectren diente als Lichtquelle vorzugsweise der electrische Funke, überspringend zwischen Electroden, die entweder aus dem zu untersuchenden Metalle selbst bestanden, oder mit einer Chlorverbindung desselben bedeckt waren. W. A. Miller (2) machte Mittheilung über seine Versuche, die durch den zwischen verschiedenen Metallen überspringenden electrischen Funken hervorgebrachten Spectren zu photographiren, und über den hierbei sich zeigenden Einfluſs des Gases, in welchem der electrische Funken überspringt. Versuche, zur spectralanalytischen Erkenntniſs verschiedener Substanzen beizutragen, veröffentlichten auch R. Th. Simmler (3) (namentlich bezüglich verschiedener, die Flamme grün färbender Substanzen, und des Kupfers bei Verflüchtigung desselben in der Flamme und beim Ueberschlagen electrischer Funken zwischen Kupferstücken), H. Reinsch (4) (namentlich bezüglich der in die Flamme gebrachten Chlorverbindungen schwerer Metalle), und R. Böttger (5) (bezüglich

(1) In der S. 41 unter (3) angef. Abhandl., unter Angabe der Lage der in diesen Spectren sich zeigenden hellen Linien zu den dunklen des Sonnenspectrums; die im vorhergehenden Jahresber., S. 607 angekündigte genauere Darstellung der im Sonnenspectrum sich zeigenden dunklen Linien ist hier von Kirchhoff gleichfalls, zunächst für das zwischen den Fraunhofer'schen Linien A und G liegende Stück des Spectrums, gegeben. Ueber die s. g. atmosphärischen Linien des Sonnenspectrums vgl. Gladstone in Lond. R. Soc. Proc. XI, 305; Chem. News IV, 140. — (2) Aus d. Athenaeum v. 14. Sept. 1861 in Sill. Am. J. [2] XXXII, 408; Instit. 1862, 36. — (3) Jahresber. d. naturforsch. Gesellsch. Graubündens, VI. Jahrgang, 168; mit einigen Zusätzen, aber ohne die Abbildung der Spectren, Pogg. Ann. CXV, 242, 425. — (4) N. Jahrb. Pharm. XVI, 200; vgl. XVII, 88. — (5) Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1860-1861, 65; Dingl. pol. J. CLXIV, 45; J. pr. Chem. LXXXV, 392. Am letzteren Orte, S. 395, erinnert O. L. Erdmann an Gladstone's (Jahresber. f. 1857, 70 u. 568) spectralanalytische Untersuchungen von Lösungen, und vervollständigt Er des Letzteren Angaben über das Auftreten characteristischer schwarzer Linien im Spectrum,

Optisch-chemische Untersuchungen.

mehrerer nicht metallischer Elemente und verschiedener schwerer Metalle, die in Form von Chlorverbindungen in die Flamme gebracht wurden). Seguin (1) glaubt die Spectren des Phosphors und des Schwefels, durch Ueberschlagenlassen des electrischen Funkens zwischen Platinspitzen in einer Mischung von Wasserstoffgas und Phosphor- oder Schwefeldampf, hervorgebracht zu haben, und beschreibt was Er gesehen. — Wir müssen bezüglich der Einzelresultate dieser Spectralbeobachtungen auf die Abhandlungen verweisen; bezüglich Crookes' (2) auf die Wahrnehmung einer ausgezeichneten grünen Spectrallinie gegründeter Vermuthung, daſs ein mit Schwefel, Selen und Tellur in Eine Gruppe gehöriges, als Thallium bezeichnetes neues Element existire, vgl. den Bericht über unorganische Chemie.

Kirchhoff (3) hat noch erörtert die Umwandlung der hellen Linien eines Flammenspectrums in dunkle, wenn hinter der das Spectrum erzeugenden Flamme sich eine Lichtquelle befindet, welche hinreichend hell ist und an sich ein continuirliches Spectrum giebt (4), und den Zusammenhang dieser Erscheinung damit, daſs jedes glühende Gas ausschlieſslich die Strahlen von der Brechbarkeit derer, die es selbst aussendet, schwächt; ferner die auch schon im vorhergehenden Jahresberichte besprochene Anwendung dieses Satzes und der Wahrnehmung, daſs die hellen Linien verschiedener Metallspectren zusammenfallen

welches durch Licht hervorgebracht wird, das vor seinem Auffallen auf das Prisma durch eine verdünnte Didymlösung hindurchging. — (1) Compt. rend. LIII, 1272; Phil. Mag. [4] XXIII, 416. — (2) Chem. News III, 193; Phil. Mag. [4] XXI, 301; Sill. Am. J. [2] XXXII, 411; Chem. Centr. 1861, 496; N. Arch. ph. nat. XI, 160; Rép. chim. pure III, 211; ferner Chem. News III, 303; Rép. chim. pure III, 289. — (3) In der S. 41 unter (3) angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 607 f. Ueber die Opacität der gelben Natronflamme für Licht von ihrer eigenen Farbe vgl. Crookes Phil. Mag. [4] XXI, 55; Chem. News III, 2; Pogg. Ann. CXII, 344; N. Arch. ph. nat. X, 267.

Optisch-chemische Untersuchungen.

mit dunklen Linien des Sonnenspectrums, um Schlufsfolgerungen bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Sonnenatmosphäre zu ziehen, welche letztere Kirchhoff sich als den in der höchsten Glühhitze befindlichen, festen oder tropfbar flüssigen Kern der Sonne umgebend und mit etwas niedrigerer Temperatur denkt (für etwa 60 Linien in dem Spectrum des Eisens ist Coïncidenz mit dunklen Linien im Sonnenspectrum nachgewiesen; auf dieselbe Weise, wie dafs Eisen dampfförmig in der Sonnenatmosphäre anzunehmen, ist auch Calcium, Magnesium, Natrium und Chrom in derselben nachgewiesen; Nickel scheint darin enthalten zu sein; bezüglich des Kobalts sind die Beobachtungen nicht entscheidend; Baryum, Kupfer und Zink scheinen nur in geringer Menge vorhanden zu sein; Gold, Silber, Quecksilber, Aluminium, Cadmium, Zinn, Blei, Antimon, Arsen, Strontium, Lithium und Silicium konnten nicht nachgewiesen werden). — Die Principien der Spectralanalyse und der auf sie gegründeten Untersuchung, welche Körper als Bestandtheile der Sonnenatmosphäre anzunehmen seien, haben u. a. Tyndall (1) und Roscoe (2) besprochen. Zweifelnde Bemerkungen bezüglich der Zulässigkeit der Schlufsfolgerungen, auf welchen die Annahme gewisser Elemente als Bestandtheile der Sonnenatmosphäre beruht, haben Crookes (3), Morren (4) und Giltay (5) veröffentlicht. — Kirchhoff und Bunsen (6) haben noch die Frage berührt, ob das Verhalten der Elemente in Beziehung auf das Spectrum ihrer Dämpfe im chemisch-gebundenen wie im freien Zustande stets dasselbe sei, oder nicht. Für die bejahende Beantwortung der Frage könnte angeführt

(1) Phil. Mag. [4] XXII, 147; Chem. News IV, 61. — (2) Pharm. J. Trans. [2] II, 573; ferner Chem. News IV, 118 (vgl. auch 130 ff.). — (3) Chem. News IV, 293. — (4) Aus d. Cosmos in Chem. News IV, 302. — (5) Aus d. Cosmos in Chem. News IV, 328. — (6) In der S. 41 unter (2) angef. Abhandl. Einzelnes auf die obige Frage Bezügliche berührt auch Miller in seiner S. 43 angef. Mittheilung.

Optisch-chemische Untersuchungen.

werden, dafs unter der grofsen Zahl der von den genannten Forschern bisher untersuchten Salze, deren Flüchtigkeit in der Flamme eine spectralanalytische Untersuchung gestattete, keines angetroffen wurde, welches nicht trotz der gröfsten Verschiedenheiten der darin mit dem Metall verbundenen Elemente die Lichtlinien des Metalls hervorgebracht hätte. Gegen die bejahende Beantwortung jener Frage spricht aber, bei Berücksichtigung dafs die hellen Linien im Spectrum eines glühenden Gases übereinstimmen müssen mit den durch dieses Gas in einem hinreichend hellen continuirlichen Spectrum hervorgerufenen Absorptionslinien, die Beobachtung, dafs die Absorptionslinien des Joddampfes durch Jodwasserstoffsäure nicht hervorgebracht werden, und dafs andererseits die Absorptionslinien von salpetriger Säure sich nicht bei einem Gemische von freiem Stickstoff und Sauerstoff wiederfinden; die Möglichkeit ist vorhanden, dafs ein ähnlicher Einflufs der chemischen Verbindung auf die Absorptionslinien, wie in diesen Beispielen bei niederer Temperatur, so auch bei Glühhitze stattfinden kann; und wenn die chemische Verbindung in einem glühenden Gase die Absorptionslinien ändern kann, so mufs sie nothwendig auch die hellen Linien seines Spectrums ändern. Der Möglichkeit, dafs bei gewissen Verbindungen die Spectrallinien der Elemente, bei anderen Verbindungen aber an deren Stelle neue Linien auftreten, steht die gegenüber, dafs die bei den bisherigen Untersuchungen verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme stets zerfielen, so dafs die Dämpfe des freien Metalls die Linien desselben hervorbrachten, und dann ist es denkbar, dafs eine chemische Verbindung stets andere Linien zeigt als die Elemente, aus welchen sie besteht. Kirchhoff und Bunsen werden auf diese für die Spectralanalyse so wichtige Frage zurückkommen.

Le Roux (1) hat das Brechungsverhältnifs für

(1) Ann. ch. phys. [3] LXI, 385.

mehrere Körper, welche den dampfförmigen Zustand erst bei höherer Temperatur annehmen (Schwefel, Phosphor, Arsen, Quecksilber), für diesen Zustand bestimmt.

Optisch-chemische Untersuchungen.

Buignet (1) hat besprochen, welche Vortheile die Bestimmung des Brechungsverhältnisses von Flüssigkeiten, namentlich für die Unterscheidung verschiedener fetter Oele und die Prüfung der Reinheit einzelner Substanzen, dem Chemiker biete, und die Resultate seiner Versuche zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses für mehrere flüchtige und fette Oele u. a. mitgetheilt. — M. Hoek (2) hat über die Berechnung des Brechungsverhältnisses, welches einem gegebenen Gemische zweier Flüssigkeiten entspricht, Mittheilung gemacht.

F. Field (3) hat einige, die Neutralisation der Farbe bei der Mischung gewisser Salzlösungen (4) betreffende Beobachtungen veröffentlicht. Durch allmäligen Zusatz von salpeters. Kobaltoxydul zu einer kalten Lösung von zweifach-kohlens. Natron wird eine blaurothe (amethystfar-

(1) J. pharm. [3] XL, 326; Anzeige der Untersuchung Compt. rend. LII, 1085. — (2) Pogg. Ann. CXII, 347; vgl. u. a. Jahresber. f. 1857, 69 f. u. f. 1859, 53. — (3) Phil. Mag. [4] XXI, 435; Ann. Ch. Pharm. CXX, 344; N. Arch. ph. nat. XII, 183. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 156; f. 1854, 364, 782. Zur weiteren Bestätigung der am letzteren Ort besprochenen Ansicht von Liebig, daſs die Wirkung des Braunsteins als Entfärbungsmittels für eisenhaltiges Glas auf der Auslöschung der grünen Eisenfärbung durch die rothe Manganfärbung beruhe, führt Field an, daſs sich durch Zusatz von mit Mangan rothgefärbtem geschmolzenem Borax zu mit Eisen grün gefärbtem ein fast farbloses Glas erhalten läſst. Field theilt noch mit, daſs ein Gemenge von Rothfeuer-Mischung (aus salpeters. Strontian, chlors. Kali u. a.) und (salpeters. Baryt enthaltender) Grünfeuer-Mischung eine bläulichweiſse Flamme giebt (in dem Carmoisinroth der Strontianflamme ist etwas Blau enthalten, das bei dem Auslöschen des Roths durch das Grün sichtbar wird), ein Gemenge der Mischung zu Rosenroth-Feuer (aus 34 Th. kohlens. Kalk, 52 Th. chlors. Kali u. 14 Th. Schwefel oder besser aus 23 Th. trockenem Chlorcalcium, 61 Th. chlors. Kali u. 16 Th. Schwefel) mit gewöhnlicher Grünfeuer-Mischung aber eine rein weiſse Flamme.

Optisch-chemische Untersuchungen.

bene, manchmal fast violette) Flüssigkeit erhalten, welche durch Zusatz weniger Tropfen wässerigen unterchlorigs. Natrons intensiv grün mit einem schwachen Stich in's Gelbe wird; bei Mischung gleicher Mengen der blaurothen und der gelblichgrünen Lösung erhält man eine farblose Flüssigkeit, indem das Blau der einen Lösung sich mit dem Gelb der andern zu Grün vereinigt und dieses zusammen mit dem übrigen Grün durch das reine Roth vollständig neutralisirt wird. Eine blafsgrüne verdünnte Lösung von schwefels. Nickeloxydul löst hellrothes krystallisirtes schwefels. Manganoxydul zu farbloser Flüssigkeit. Bei vorsichtigem Zusatz der blaurothen Lösung von übermangans. Kali zu der grünen Lösung von etwas Chlornatrium in wässerigem schwefels. Kupferoxyd wird die Mischung, da sich Grün und Roth gegenseitig auslöschen, rein blau. Auch die blafsblaue Lösung von säurefreiem Kupferchlorid in Wasser färbt sich auf Zusatz eines Tropfens der Lösung von übermangans. Kali dunkelblau. Auch bei Zusatz von etwas wässerigem übermangans. Kali zu einer mit etwas Salzsäure versetzten Lösung des Kupferchlorids färbt sich zuerst die Flüssigkeit rein blau, nach einiger Zeit aber grün; hier ändert zuerst die Säure die blaue Farbe der Kupferchloridlösung zu Grün um, und zersetzt später das übermangans. Kali, wo durch Zerstörung des bis dahin durch das Grün neutralisirten Roths und des unversehrt gebliebenen Blau's des übermangans. Kali's das ursprüngliche Grün wieder sichtbar wird. Bei vorsichtigem Mischen verdünnter Lösungen von übermangans. Kali und zweifach-chroms. Kali läfst sich eine hellrothe Flüssigkeit erhalten, indem das Blau in der ersteren Lösung sich mit dem Gelb in der zweiten zu Grün vereinigt, welches einen Theil des (überschüssig vorhandenen) Roths zur Farblosigkeit neutralisirt. Field hebt noch hervor, wie ungleich bei verschiedenen volumetrischen Anwendungen des übermangans. Kali's, je nach dem verschiedenen Einflufs der in der Flüssigkeit enthaltenen gefärbten

Substanz auf die Farbe des übermangans. Kali's, die Färbung ist, mit welcher sich die Gegenwart eines kleinen Ueberschusses des letzteren Salzes in der Flüssigkeit ankündigt; und Er weist noch darauf hin, welche Anwendung die Neutralisation complementärer Farben zur Sichtbarmachung von Farbenreactionen bereits gefunden hat (1).

Buignet (2) hat die Bestimmung des Drehungsvermögens verschiedener Substanzen für die Polarisationsebene des Lichtes und die Anwendungen, welche man von solchen Bestimmungen bezüglich der Prüfung der Reinheit gewisser Körper machen kann, besprochen. Er theilt die Resultate der Versuche mit, die Er mit flüchtigen und fetten Oelen, Copaivabalsam, Citronsäure, Alkaloïden und indifferenten organischen Substanzen angestellt hat. Wir heben hier nur hervor, daſs Er das Ricinusöl allerdings (es war dies bestritten) optisch-wirksam (rechtsdrehend) fand, nicht aber das durch Destillation desselben dargestellte Oenanthol; daſs Er den Copaivabalsam nach Stärke und Richtung der Drehung sehr verschieden (meistens linksdrehend, eine Sorte von Maracaïbo rechtsdrehend) fand, das Cicutin rechtsdrehend, das Atropin, Aconitin und Digitalin linksdrehend, das Veratrin und Emetin optisch-unwirksam, das Santonin stärker linksdrehend, als irgend eine andere bekannte Substanz (das Drehungsvermögen des Santonins wird durch Säuren nicht beeinträchtigt, durch Alkalien aber sehr beträchtlich vermindert).

Chemische Wirkungen der Electricität.

Lapschin und Tichanowitsch in Charkow, welchen eine Batterie von 1000 Bunsen'schen Elementen zur Disposition stand, haben die Einwirkung starker electrischer

(1) Z. B. nach Gibbs (Jahresber. f. 1852, 729) bei der Reaction auf Mangan nach Crum's Verfahren. — (2) J. pharm. [3] XL, 252; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 231; Anzeige der Untersuchung Compt. rend. LII, 1084.

Chemische Wirkungen der Electricität.

Ströme auf verschiedene Substanzen untersucht (1). Die aus Platinplatten bestehenden Polenden standen, wo gelöste Substanzen oder Flüssigkeiten dem Versuch unterworfen wurden, in der Flüssigkeit in wechselnder Distanz sich gegenüber. Nach den Versuchen mit in Wasser gelöstem *Salicin* unter Anwendung von 400 Elementen schliefsen die genannten Forscher, dafs das Salicin durch einen starken electrischen Strom zuerst zu Traubenzucker und Saligenin gespalten, letzteres dann unter Zersetzung des Wassers zu salicyliger Säure und diese nachher zu Salicylsäure oxydirt wird; die Flüssigkeit nahm während der Einwirkung des electrischen Stroms eine gelblichrothe Farbe an; im Anfang der Einwirkung fand kaum merkliche, später am positiven Pole nur zeitweise wahrnehmbare, am negativen Pole anhaltende Gasausscheidung statt (das hier entwickelte Gas wurde nicht genauer untersucht). Ein Strom von 950 Elementen brachte in wässeriger Lösung von *Pikrotoxin* nur Zersetzung des Wassers hervor. Ein Strom von 900 Elementen bewirkte in krystallisirbarer *Essigsäure* eine starke Gasentwickelung (von Kohlensäure und Kohlenoxyd) am positiven, eine schwächere Gasentwickelung (dieses Gas wurde nicht genauer untersucht) und Ausscheidung einer amorphen verästelten Kohlenmasse am negativen Pole. Wasserfreier *Alkohol* erlitt durch den Strom von 950 Elementen, auch bei sehr genäherten Electroden, keine Einwirkung, und bei längerer Dauer des Versuchs, als etwas Feuchtigkeit aus der Luft angezogen worden war, eine kaum merkliche (am positiven Pol fand schwache, am negativen Pol keine Gasentwickelung statt); auf 98grädigen Weingeist wirkte der Strom von 100 Elementen energisch ein. Auf *Aether* wirkte der Strom von 900 Elementen nicht merklich ein. Amylalkohol liefs den Strom von 900

(1) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 81; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 613; Phil. Mag. [4] XXII, 308; J. Pharm. [3] XLI, 95.

Chemische Wirkungen der Electricität.

Elementen bei sehr (bis 1^{mm} Abstand) genäherten Electroden etwas durch; am negativen Pol zeigte sich ein gelber Anflug und anscheinend etwas Gasentwickelung, aber die Wirkung war zu schwach, als dafs sie genauer hätte untersucht werden können; bei noch gröfserer Annäherung der Electroden schmolzen sie zusammen, und unter starker Erwärmung der Flüssigkeit sonderte sich ein braunes kohliges Pulver aus. Bei *Valeriansäure*, *Terpentinöl*, *Schwefelkohlenstoff* brachte der Strom von 900 bis 950 Elementen keine Wirkung hervor (L. und T. bemerken, dafs schon 1858 angestellte Versuche ergaben, dafs Schwefelkohlenstoff den Strom von 800 Elementen nicht hindurchläfst). Geschmolzene wasserfreie *Borsäure* leitete den Strom von 950 Elementen nicht und wurde nicht verändert. Pulverige *Kieselsäure* wurde in einem Thontiegel erwärmt und der Strom (von wieviel Elementen?) zwischen 1^{mm} abstehenden Electroden durchgehen gelassen; anfangs war keine Wirkung wahrnehmbar, aber nachher trat Verpuffung der Masse ein, der Boden des Tiegels wurde auf der Seite des negativen Pols durchbohrt und es bildete sich ein beträchtlich viel Silicium enthaltendes geschmolzenes Platinkügelchen. Auf ganz trockenes *Antimonoxyd* wirkten 300 Elemente nicht ein. Ganz trockenes stark erwärmtes *Zinkoxyd* wurde durch 370 Elemente energisch zersetzt, unter Entflammung des reducirten Zinks; die Zerlegung ging auch bei 60 Elementen vor sich, aber bei 20 Elementen war die Wirkung ziemlich schwach. Auf *Schwefelantimon* wirkten 40 Elemente stark ein, 10 Elemente auch, aber nur auf die erhitzte Masse; der Schwefel schied sich am positiven Pol ab und entzündete sich. Auf Schwefelarsen AsS_2 (Realgar) wirkten erst 260 Elemente ein (Erwärmung begünstigte die Einwirkung); die freiwerdenden Bestandtheile, Schwefel und Arsen, verbrannten sogleich. Auf Antimonoxychlorid übten 370 Elemente keine Wirkung aus.

Versuche, welche Gerardin über die Einwirkung des

Chemische Wirkungen der Electricität.

electrischen Stroms auf geschmolzene Kali- und Natronsalze und Legirungen ausgeführt hat, sind nur auszugsweise (1) bekannt geworden. Wir begnügen uns vorerst mit der Angabe einiger der Schlufsfolgerungen, welche Gerardin aus seinen Versuchen ableitet : Bei der Electrolyse feurig-flüssiger Kali- und Natronsalze trete an dem positiven Pole nur Sauerstoff, an dem negativen aber das Radical der Säure und das Alkalimetall auf; das Resultat sei dasselbe, wenn den Salzen zur Vergröfserung der Schmelzbarkeit und der Leitfähigkeit ein Ueberschufs von Alkali zugesetzt werde. Wir übergehen, was Gerardin bezüglich dessen sagt, dafs die an dem negativen Pole sich ausscheidenden Substanzen nur gemengt, nicht chemisch verbunden auftreten, ferner wie die Polenden bei diesen Vorgängen angegriffen werden, wie die Electrolyse eines geschmolzenen Salzes von der eines gelösten verschieden sei, und dafs bei der Electrolyse eines geschmolzenen Gemisches verschiedener Substanzen diese nicht gleichzeitige sondern successive Zersetzung erleiden. Alle Legirungen verlieren durch Einwirkung des electrischen Stroms ihre Homogeneïtät (geschmolzenes Schnellloth werde durch Electrolyse am positiven Pol spröder, am negativen geschmeidiger); welches auch die Stellung eines Metalls in der electrochemischen Reihe sei, gehe es, wenn in kleiner Menge in der Legirung enthalten, stets nach dem negativen Pol.

Perrot (2) hat seine Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Funkens des Ruhmkorff'schen Inductionsapparates, namentlich was das Versuchsverfahren, die Zersetzung des Wasserdampfes und die chemische Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff durch electrische Funken betrifft, jetzt ausführlicher veröffentlicht. Wir haben

(1) Compt. rend. LIII, 727; Instit. 1861, 378; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 49. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXI, 161; theilweise N. Arch. ph. nat. XI, 282.

die wesentlichen Resultate dieser Versuche, so weit sie für die Chemie von Interesse sind, nach vorläufigen Mittheilungen schon früher (1) in diesen Jahresberichten besprochen.

Gasabsorption.

Th. H. Sims (2) hat Beiträge zur Kenntnifs der Gasabsorptionsgesetze veröffentlicht. Seine Untersuchungen lehren die Löslichkeit der schwefligen Säure und des Ammoniaks in Wasser für verschiedene Temperaturen und unter sehr verschiedenem Druck genauer kennen, als dies die früher hierüber vorliegenden Versuche gethan hatten, und schliefsen sich an die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 102 und 117 besprochenen Untersuchungen von Roscoe und Dittmar über die Absorption des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks in Wasser an. Wir müssen bezüglich der von Sims angewendeten Methoden und Apparate auf die Abhandlung verweisen, und können hier nur die hauptsächlichsten Endresultate zusammenstellen.

Für *schweflige Säure* (3) wurde für verschiedene Temperaturen (7°, 20°, 39°,8, 50°) ermittelt, welches Gewicht derselben (G) durch 1 Grm. Wasser absorbirt wird, wenn der Partialdruck des schwefligs. Gases (der Druck des feuchten Gases *minus* der Spannkraft des Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur) einer Quecksilbersäule von P Meter Höhe äquivalent ist; V ist das Volum von

(1) Jahresber. f. 1858, 69; f. 1859, 35. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 1; Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 333; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 376; Chem. Centr. 1861, 690. — (3) Sims hat auch die Spannkraft der Dämpfe der schwefligen Säure für die Temperaturen von 0° bis 15° bestimmt; die von Ihm erhaltenen Resultate stimmen mit den von Regnault (Jahresber. f. 1860, 41) gefundenen nahe überein. Wir theilen auszugsweise mit, dafs Sims die Spannkraft (in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückt) fand :

für	0°	5°	10°	15°
=	1162,1-1165,1	1421,0-1421,3	1719,5-1724,5	2064,9-2072,3.

Gasabsorption.

G Grm. schwefligs. Gases bei 0° und unter 0,76^{m} Quecksilberhöhe Druck. Durch Interpolation wurden aus diesen Versuchen Tabellen abgeleitet, welche wir im Nachstehenden auszugsweise geben :

	7°		20°		39°,8		50°	
P	*G*	*V*	*G*	*V*	*G*	*V*	*G*	*V*
0,05	0,015	5,129	0,009	3,171				
0,1	0,027	9,421	0,016	5,692				
0,2	0,050	17,59	0,030	10,62	0,016	5,675	0,012	4,156
0,3	0,073	25,59	0,044	15,34	0,024	8,368		
0,4	0,096	33,51	0,059	20,56	0,031	11,03	0,024	8,275
0,5	0,118	41,42	0,071	24,67	0,039	13,67	0,030	10,32
1,0	0,229	80,01	0,137	47,85	0,077	26,84	0,059	20,51
1,3	0,295	103,00	0,178	62,10				
1,5					0,113	39,65	0,088	30,73
1,9			0,259	90,53				
2,0					0,149	52,11	0,112	39,07

Es ergiebt sich, dafs für niedrigere Temperaturen die Menge der von einer constanten Gewichtsmenge Wasser absorbirten schwefligen Säure keineswegs dem Partialdruck des schwefligs. Gases proportional zunimmt, dafs dies aber um so annähernder der Fall ist, um je höher die Temperatur, so zwar, dafs man im Allgemeinen sagen kann, die schweflige Säure folge bezüglich ihrer Absorbirbarkeit durch Wasser bei Temperaturen über 40° dem Henry-Dalton'schen Gesetz. — Noch leitet Sims aus seinen Versuchen durch Interpolation eine Tabelle ab, welche für die Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von verschiedenen Temperaturen (*t*) unter 0,760 Meter Quecksilberdruck (als Partialdruck der schwefligen Säure) *G* und *V* giebt; wir lassen dieselbe hier auszugsweise folgen:

t	*G*	*V*	*t*	*G*	*V*	*t*	*G*	*V*
8°	0,168	58,7	24°	0,092	32,3	40°	0,058	20,4
12	0,142	49,6	28	0,083	28,9	44	0,053	18,4
16	0,121	42,2	32	0,073	25,7	48	0,047	16,4
20	0,104	36,4	36	0,065	22,8	50	0,045	15,6

Gasabsorption.

Für *Ammoniak* hatten Roscoe und Dittmar (1) bereits gefunden, dafs es bezüglich seiner Absorption in Wasser von 0° nicht dem Henry-Dalton'schen Gesetze folgt. Sims, welcher Roscoe und Dittmar's Bestimmungen für 0° bestätigt fand, hat Versuche über die Absorption des Ammoniaks durch Wasser unter verschiedenem Druck auch für andere Temperaturen (20°, 40° und 100°) ausgeführt. Aus allen diesen Bestimmungen hat Er durch Interpolation eine Tabelle abgeleitet, welche wir nachstehend auszugsweise geben; die Bedeutung von *P* und *G* ist entsprechend wie vorher.

P	*G*			*P*	*G*			
	0°	20°	40°		0°	20°	40°	100°
0,06	0,199	0,119		0,7	0,850	0,492	0,320	0,068
0,1	0,280	0,158	0,064	1,0	1,126	0,613	0,404	0,096
0,2	0,421	0,232	0,120	1,4	1,549	0,761	0,479	0,135
0,3	0,519	0,296	0,168	1,5	1,656	0,801	0,498	
0,4	0,606	0,358	0,211	1,9	2,070	0,955	0,565	
0,5	0,692	0,403	0,251	2,0		0,992	0,579	

Je höher die Temperatur, um so mehr nähert sich die Absorption des Ammoniaks in Wasser dem Henry-Dalton'schen Gesetze, aber erst bei 100° entspricht sie demselben genau. — Die folgende Tabelle giebt auszugsweise die Bestimmungen, welche Sims für die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser von verschiedener Temperatur unter 0,760^m Quecksilberdruck (als Partialdruck des Ammoniaks) durch Interpolation abgeleitet hat (*G* ist wieder die Menge Ammoniak in Grm., welche unter diesem Druck bei t^0 durch 1 Grm. Wasser absorbirt wird) :

(1) Jahresber. f. 1859, 117.

t	G	t	G	t	G	t	G
0°	0,899	28°	0,426	56°	0,256	84°	0,138
4	0,809	32	0,393	60	0,238	88	0,122
8	0,724	36	0,363	64	0,220	92	0,106
12	0,646	40	0,338	68	0,202	96	0,090
16	0,578	44	0,315	72	0,186	100	0,074
20	0,518	48	0,294	76	0,170		
24	0,467	52	0,274	80	0,154		

Gefrieren von Salzlösungen.

Rüdorff (1) hat Untersuchungen über das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen veröffentlicht. Er stimmt nach seinen Versuchen der bisher verbreiteten Ansicht bei, daſs aus einer Salzlösung reines Eis gefriert, welchem aber bei seiner blätterigen Beschaffenheit etwas Salzlösung eingemengt sein kann (2). Bezüglich der Ausscheidung von Eis aus solchen Lösungen fand Er, daſs, wenn diese unter stetem Umrühren in einer Kältemischung erkaltet werden, plötzliche Eisbildung eintritt, so daſs die Flüssigkeit sich rasch von flockigem schuppigem Eise trübt, wobei das eingesenkte Thermometer immer steigt und zwar bei derselben Salzlösung stets, wie weit sie auch vorher unter 0° erkaltet gewesen sein mochte, auf dieselbe Temperatur. Um eine Ausscheidung einer allzugroſsen Menge Eis hierbei zu vermeiden (was die Concentration des flüssig bleibenden Theils der Lösung allzustark abgeändert hätte), ermittelte Rüdorff für jede Salzlösung durch vorläufige Versuche annähernd die Temperatur, bei welcher sich Eis bilden konnte, kühlte dann die Salzlösung etwa 0,3 bis 0,5° unter diese Temperatur ab und bewirkte durch ein hineingeworfenes Körnchen Schnee die Eisbildung, wobei die

(1) Pogg. Ann. CXIV, 63; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1861, 427; Chem. Centr. 1861, 497; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 488; Instit. 1861, 408; J. pharm. [3] XL, 227; Phil. Mag. [4] XXII, 552. — (2) Vgl. Dufour im Jahresber. f. 1860, 44.

Gefrieren von Salzlösungen.

Temperatur sich nur wenig erhöhte; die Temperatur, welche das Thermometer hierbei angab, wurde als der Gefrierpunkt der Lösung betrachtet, und diese Temperatur blieb auch noch einige Zeit constant, wenn bei längerem Verweilen der Lösung (unter stetem Umrühren derselben) in der Kältemischung die Menge des Eises sich erheblich vermehrte (war die Temperatur später gesunken, so stieg sie, wenn die Lösung aus der Kältemischung genommen bei + 12° stets umgerührt wurde, wieder bis zu der vorherigen constanten, und erhielt sich hier, bis fast alles Eis verschwunden war). Rüdorff bestimmte auf diese Weise für Lösungen, welche auf 100 Theile Wasser M Th. Salz von der angegebenen Zusammensetzung (aus dem Folgenden erhellt, wefshalb bald wasserfreies, bald wasserhaltiges Salz angegeben ist) enthalten, die Erniedrigung des Gefrierpunkts unter 0° = E° :

M	E					
	$NaCl$	KCl	NH_4Cl	NH_4O, NO_5	KO, NO_5	NaO, NO_5
1	0,6	0,45	0,65	0,4	0,25	0,4
2	1,2	0,9	1,35	0,8	0,55	0,75
4	2,4	1,8	2,6	1,55	1,1	1,5
6	3,6	2,65	3,9	2,3	1,6	2,35
8	4,8	3,55	5,2	3,0	2,15	2,9
10	6,0	4,4	6,5	3,65	2,65	3,6
12	7,2	5,35	7,8	4,55	—	4,35
14	8,4	—	—	—	—	4,9
16	—	—	—	—	—	5,65

CaO, NO_5 M	E
1,42	0,4
5,02	1,4
6,99	1,9
11,12	3,05
11,86	3,3
14,92	4,15

KO, CO_2 M	E
1,41	0,45
3,06	0,95
5,29	1,7
7,715	2,45
12,20	3,9
14,86	4,7

$CaCl + 6 HO$ M	E
1,99	0,4
4,02	0,9
8,21	1,85
12,57	2,85
17,20	3,9
21,80	4,9
31,89	7,4
48,05	10,0

$BaCl + 2 HO$ M	E
1	0,2
2	0,4
4	0,75
6	1,15
8	1,5
10	1,9
12	2,3
14	2,65
18	3,4
20	3,95

$NaCl + 4 HO$ M	E
27,04	9,2
29,06	9,9
31,07	10,6
33,17	11,4
35,29	12,1
37,38	12,8

Rüdorff folgert aus diesen Bestimmungen, dafs bei wässerigen Salzlösungen der Gefrierpunkt des Lösungs-

Gefrieren von Salzlösungen.

wassers proportional der Quantität des gelösten Salzes erniedrigt wird. Bei einigen Lösungen ist diese Erniedrigung proportional der Menge des gelösten wasserfreien Salzes; so bei den folgenden (bei den Chlornatriumlösungen nur bis zum Werthe von $M = 14$), wo

$E = 0{,}653\ M$	(NH_4Cl)	$E = 0{,}370\ M$	(NaO, NO_5)
$E = 0{,}600\ M$	($NaCl$)	$E = 0{,}267\ M$	(KO, NO_5)
$E = 0{,}443\ M$	(KCl)	$E = 0{,}317\ M$	(KO, CO_2)
$E = 0{,}384\ M$	(NH_4O,NO_5)	$E = 0{,}277\ M$	(CaO, NO_5)

Bei anderen Lösungen ist diese Erniedrigung proportional der Menge des gelösten wasserhaltigen Salzes von der angegebenen Zusammensetzung; so bei den folgenden (bei den Chlornatriumlösungen erst bei solcher Concentration, daſs mehr als 14 Th. NaCl auf 100 Th. Wasser kommen), wo :

$E = 0{,}227\ M$	($CaCl + 6\,HO$)
$E = 0{,}342\ M$	($NaCl + 4\,HO$)
$E = 0{,}192\ M$	($BaCl + 2\,HO$)

Rüdorff ist hiernach der Ansicht, daſs die Versuche über die Erniedrigung des Gefrierpunktes wässeriger Salzlösungen ein Mittel darbieten zu entscheiden, ob ein Salz als wasserfreies oder ob mit einer bestimmten Menge Wasser verbunden sich in Lösung befindet; Er erinnert an Wüllner's Untersuchungen (1), nach welchen die Spannkraft des sich aus wässerigen Salzlösungen entwickelnden Dampfes, im Vergleich zu der des aus reinem Wasser entwickelten Dampfes, auch proportional der Menge des gelösten Salzes — dieses bald als wasserfreies, bald als wasserhaltiges von bestimmter Zusammensetzung in Rechnung genommen — vermindert wird und daſs, so weit die beiderseitigen Untersuchungen bis jetzt reichen, sie in Beziehung auf die Constitution der Salzlösungen dieselben Resultate geben. — Rüdorff erörtert noch, daſs die Untersuchungen über das Gefrieren des Wassers aus Salz-

(1) Jahresber. f. 1858, 42; f. 1860, 47.

lösungen auch über die durch eine Kältemischung zu erzielende Temperaturerniedrigung Aufschlufs geben, sofern beim Zusammenbringen von Schnee mit einem Salze die Temperaturerniedrigung nie unter den Gefrierpunkt einer mit diesem Salze gesättigten Lösung herabgehen kann, und wenn für ein Salz die Aenderung seiner Löslichkeit mit der Temperatur und die Beziehung zwischen dem Salzgehalt der Lösung und der Erniedrigung des Gefrierpunktes bekannt ist, der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sich ableiten läfst. So ergiebt sich z. B. für das Chlornatrium, dafs der Gefrierpunkt einer gesättigten Lösung dieses Salzes bei — 21° liegt, und dieses ist auch die beim Vermischen von Chlornatrium und Schnee zu erzielende Temperaturerniedrigung; die vortheilhafteste, d. h. am längsten wirksame Kältemischung mufs auch durch Zusammenbringen von Chlornatrium und Schnee nach solchen Gewichtsmengen erhalten werden, in welchen sich Salz und Wasser in einer bei — 21° gesättigten Lösung finden, nämlich nach dem Verhältnifs von 32 Th. Chlornatrium auf 100 Th. Schnee.

Ausdehnung von Salzlösungen.

C. v. Neumann (1) hat in einer Abhandlung über das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser das Geschichtliche bezüglich des Dichtigkeits-Maximums beim reinen Wasser und bei Salzlösungen zusammengestellt und eigene Bestimmungen mitgetheilt. Diese wurden ausgeführt durch Ermittlung des Volums der zu untersuchenden Flüssigkeit in thermometerförmigen Apparaten (Dilatometern) für verschiedene Temperaturen, Ableitung einer Interpolationsformel nach der bekannten Formel $V =$

(1) Ueber das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser; Dissertation, München 1861; Anzeige einiger Resultate Pogg. Ann. CXIII, 382; Phil. Mag. [4] XXII, 408; Instit. 1862, 136. Das spec. Gew. des mittelst Eisenchloridlösung von fremden Metallen gereinigten Quecksilbers bei 0°, bezogen auf das des Wassers von 4° als Einheit, fand Neumann im Mittel mehrerer nahezu übereinstimmender Versuche = 13,59584; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 445.

Ausdehnung von Salzlösungen.

$1 + at + bt^2 + ct^3$, und Aufsuchung, welcher Temperatur (*M*) ein Minimum des Volums oder Maximum der Dichtigkeit entspreche. Für die Salzlösungen wurden auch bestimmt das spec. Gew. und der Gefrierpunkt (*G*, die Temperatur, wo die Flüssigkeit auf dem Punkte steht zu gefrieren; bei ruhigem Abkühlen einer Salzlösung kann sie, ohne dafs sich Eis bildet, unter den Gefrierpunkt erkaltet werden). Neumann leitet ab aus 4 Bestimmungen zwischen + 5,8 und 0° für reines Wasser *M* = + 3,68°; für 1,032-procentige Chlornatriumlösung (spec. Gew. = 1,0095, *G* = — 1,18°) aus 4 Versuchen zwischen + 14,7 und — 2,8° *M* = + 2,11°, für 2,01procentige (sp. G. = 1,0135; *G* = — 2,18°) aus 6 Versuchen zwischen + 10,6 und — 4,3° *M* = + 0,27°, für 3,001procentige (sp. G. = 1,0228; G = — 2,56°) aus 4 Versuchen zwischen + 5,6 und — 3,7° *M* = — 2,1°. Für Meerwasser (ein Gemische von solchem von Triest, Genua und Helgoland wurde angewendet; spec. G. = 1,0281 bei 0° gegen das des Wassers von 4° als Einheit; *G* = — 2,6°) leitet Er ab aus 4 Versuchen zwischen + 10,4 und — 7,1° *M* = — 4,74°.

Kremers (1) hat eine weitere Fortsetzung seiner Untersuchungen (2) über die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet, veröffentlicht. Wir müssen uns auch jetzt darauf beschränken, die Resultate der experimentalen Forschungen hier zusammenzustellen. Hiernach erfüllt eine Lösung, welche auf 100 Th. Wasser die über den Columnen stehende Menge Salz enthält und bei 19°,5 das angegebene spec. Gewicht hat, das Volum bei der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, bei den anderen beigesetzten Temperaturen folgende Volume :

(1) Pogg. Ann. CXIV, 41. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 68; f. 1858, 41; f. 1859, 48; f. 1860, 45.

Sp. G.	LiO, NO_5 14,2 1,0769	26,7 1,1346	40,6 1,1930	57,5 1,2550	77,4 1,3154	NaO, NO_5 17,7 1,1062	34,9 1,1930	51,9 1,2640	71,7 1,3354
0°	0,99420	0,99242	0,99133	0,99064		0,99272	0,99071	0,98994	0,98962
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00836	1,00939	1,01008	1,01041	1,01073	1,00961	1,01102	1,01156	1,01174
60	1,01827	1,01976	1,02059	1,02113	1,02145	1,02076	1,02278	1,02366	1,02376
80	1,02984	1,03117	1,03193	1,03237	1,03266	1,03336	1,03577	1,03653	1,03648
100	1,04302	1,04378	1,04415	1,04417	1,04428	1,04746	1,04969	1,05030	1,04980

Sp. G.	KO, NO_5 12,1 1,0695	23,7 1,1275	LiO, SO_3 6,5 1,0544	12,5 1,0983	24,4 1,1780	NaO, SO_3 7,5 1,0627	14,3 1,1165	KO, SO_3 5,1 1,0376	9,6 1,0715
0°			0,99656	0,99573	0,99533				
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00816	1,00916	1,00660	1,00668	1,00642	1,00748	1,00826	1,00683	1,00728
60	1,01836	1,01988	1,01589	1,01512	1,01407	1,01708	1,01802	1,01616	1,01659
80	1,03051	1,03217	1,02632	1,02531	1,02305	1,02872	1,02946	1,02774	1,02799
100	1,04437	1,04587	1,03905	1,03707	1,03317	1,04217	1,04230	1,04135	1,04116

Ferner untersuchte Kremers die Ausdehnung wasserhaltiger Salpetersäure von dem angegebenen spec. Gew. bei 19°,5, und die Ausdehnung wasserhaltiger Schwefelsäure, welche bei 19°,5 das angegebene spec. Gew. und bei der Analyse den über den Columnen stehenden Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure auf 100 Th. Wasser ergab; zugefügt sind noch die Resultate der Ausdehnungsversuche mit reinem Wasser, welche Kremers gleichzeitig mittheilt.

Spec. G.	Wasserhaltige Salpetersäure 1,0682	1,1264	1,1780	1,2280	1,2580	1,3048	1,3518	1,3820
0°	0,99340	0,99044	0,98826	0,98639	0,98527	0,98363	0,98201	0,98115
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00916	1,01142	1,01343	1,01530	1,01645	1,01827	1,01997	1,02100
60	1,01998	1,02399	1,02772	1,03144	1,03373	1,03736	1,04078	1,04281
80	1,03268	1,03804	1,04344	1,04902	1,05252	1,05802	1,06326	1,06633
100	1,04689	1,05356	1,06066	1,06808	1,07283	1,08082	1,08735	1,09154

Spec. G.	Wasserhaltige Schwefelsäure 239,6 1,7933	258,0 1,8075	1,8185	1,8280	319,2 1,8352	Reines Wasser
0°	0,98795	0,98820	0,98851	0,98878	0,98905	0,99845
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,01250	1,01234	1,01201	1,01173	1,01141	1,00612
60	1,02464	1,02426	1,02370	1,02309	1,02253	1,01528
80	1,03677	1,03619	1,03542	1,03457	1,03367	1,02721
100	1,04858	1,04795	1,04698	1,04594	1,04468	1,04135

Nach den Zahlen der letzten Columne verhalten sich die Volume des Wassers bei 0 und 100° wie 1 : 1,04297, was dem von H. Kopp für Wasser gefundenen Ausdehnungsverhältnifs sehr nahe kommt (1).

Diffusion von Lösungen.

Wir haben früher (2) über Untersuchungen berichtet, welche Th. Graham bezüglich der *Diffusion von Flüssigkeiten* — d. i. des Uebergangs einer gelösten Substanz aus der ursprünglich zur Auflösung angewendeten Flüssigkeit in eine weitere Menge der letzteren, oder der freiwilligen Vertheilung einer löslichen Substanz in dem Lösungsmittel — ausgeführt hatte; es wurde gefunden, dafs verschiedene Substanzen, z. B. verschiedene Salze, sehr ungleich rasch in Wasser diffundiren, dafs partielle Trennung gemischter Salze auf Grund des ungleichen Diffusionsvermögens derselben möglich ist, und dafs die Diffusion selbst Zersetzung chemischer Verbindungen (z. B. einzelner Doppelsalze, deren nähere Bestandtheile ungleiches Diffusionsvermögen besitzen) bewirken kann. Graham hat diese Untersuchungen fortgesetzt, und nun namentlich über die Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse umfassende Mittheilungen gemacht (3).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66; f. 1851, 53; f. 1856, 50. — (2) Jahresber. f. 1850, 15; f. 1851, 7, 9. — (3) Phil. Trans. f. 1861, 183; Phil. Mag. [4] XXIII, 204, 290, 368; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 1; in ausführlicherem Auszug Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 69, 103; in kürzerem Lond. R. Soc. Proc. XI, 243; Pharm. J. Trans. [2] II, 118; Chem. News IV, 86; Pogg. Ann. CXIV, 187; Dingl. pol. J. CLXII, 223;

Wir geben hier, zugleich mit den bezüglich der Diffusion von Flüssigkeiten gefundenen allgemeineren Resul-

Diffusion von Lösungen.

Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 281; Zeitschr. analyt. Chem. I, 52, 269; Compt. rend. LIII, 275; Instit. 1861, 285; J. pharm. [3] XL, 196; Rép. chim. pure IV, 102. Odling's Darlegung der dialytischen Untersuchungen Graham's Chem. News V, 134, 161; Redwood's Pharm. J. Trans. [2] III, 515. Auch C. Eckhard (Beiträge zur Anatomie und Physiologie, III (Gießen 1862), 53 fand bei Untersuchungen über die Diffusionserscheinungen von Gummilösungen, daſs, wenn Gummi durch den Herzbeutel des Ochsen oder Kalbes reinem Wasser behufs eines endosmotischen Austausches gegenüber gesetzt wird, — welches auch die Concentration der Gummilösung ist — nur ein einseitiger Strom stattfindet, Wasser zwar durch die Membran zum Gummi übertritt, aber keine wahrnehmbare Menge Gummi durch die Membran hindurchgeht. — Wir weisen hier auf eine, nicht wohl in kürzerem Auszug eingehender zu besprechende Abhandlung von Wil. Schmidt (Pogg. Ann. CXIV, 337; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 285) hin, welcher untersuchte, ob und wie sich Gummi-, Eiweiſs,- Chlornatrium-, Harnstoff- und Salpeterlösungen bezüglich des Gehaltes an gelöster Substanz bei dem Filtriren durch thierische Membran verhalten (auf den Gehalt an gelöster Substanz wurde, wo nur Eine Substanz gelöst war, aus dem spec. Gew. der Flüssigkeit geschlossen; den früher, vgl. Jahresber. f. 1859, 128, besprochenen Tabellen über das spec. Gew. der Lösungen von Chlornatrium und salpeters. Kali hat Schmidt jetzt auch Tabellen für die Lösungen von Gummi, Eiweiſs und Harnstoff zugefügt). Wir können hier nur als Hauptresultate der Versuche Schmidt's anführen, daſs nach dem Filtriren der Lösungen von Gummi oder Eiweiſs durch den Herzbeutel vom Rind der Gehalt des Filtrats an gelöster Substanz stets kleiner ist, als der der angewendeten Lösung, und daſs auf die Verringerung des Gehalts Einfluſs hat die Concentration der zum Filtriren angewendeten Lösung, der Druck unter welchem die Filtration vor sich geht, die Temperatur, endlich die Beschaffenheit der Membran. Bei Lösungen von Chlornatrium, salpeters. Kali und Harnstoff ergab sich der Gehalt der filtrirten Flüssigkeit stets sehr nahe gleich dem der angewendeten Lösungen. Bei Versuchen mit gemischten Lösungen von Gummi und Chlornatrium und von Gummi und Harnstoff durch Herzbeutel-Membran ergaben die Filtrate auch einen geringeren Gehalt an Gummi, aber einen gröſseren an Chlornatrium oder Harnstoff, als der der angewendeten Lösung war. — Es mag hier ferner erwähnt werden Schönbein's Mittheilung über einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennungswirkungen (Pogg. Ann. CXIV, 275; J. pr. Chem. LXXXIV, 410; Chem. Centr. 1861, 881). Bei Ver-

Diffusion von Lösungen.

taten, auch die für die chemische Kenntnifs einzelner Substanzen wichtigen Ergebnisse.

Graham bespricht zunächst, dafs die verschiedene Geschwindigkeit, mit welcher sich verschiedene Substanzen aus ihren Lösungen in überstehende Flüssigkeit welche als Lösungsmittel dient — wässerige Salzlösungen z. B. in überstehendes Wasser — verbreiten, der ungleichen Flüchtigkeit verschiedener Substanzen beim Erwärmen verglichen werden und ebenso wie die letztere Eigenschaft zur Scheidung verschiedener Substanzen benutzt werden kann. Er hat für das ungleiche Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen neue Beweise beigebracht. Wir stellen hier zuerst diejenigen Versuche zusammen, die in der Art der Ausführung seinen früheren am Nächsten kommen, d. h. wo sich eine Substanz aus einer Lösung unmittelbar in die als Lösungsmittel angewendete Flüssigkeit verbreiten konnte. Es wurde aber jetzt genauer festgestellt, wie die Verbreitung in die überstehende Flüssigkeit vor sich geht. In ein cylindrisches Glasgefäfs von etwa 152^{mm} Höhe und 87^{mm} Weite wurden 700 CC. reines Wasser gegeben, dann 100 CC. einer Lösung, worin P Grm. feste Substanz gelöst enthalten waren, vorsichtig mittelst einer dünnen Pipette auf den Boden des Gefäfses geschichtet, und das Ganze nun bei der angegebenen Temperatur ruhig stehen gelassen; nach Ablauf einer gewissen Zeit (T Tage) wur-

suchen, wo Streifen Fliefspapier mit ihrem unteren Ende in verdünnte Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden, Säuren, Salzen und Farbstoffen eintauchend aufgehängt wurden, bis sie durch aufgesogene Flüssigkeit etwa 1 Zoll hoch benetzt waren, und wo alsdann der benetzte Theil des Papiers mit geeigneten Reagentien geprüft wurde, ergab sich, dafs der obere Theil des durch Capillaraufsaugung benetzten Theils des Papiers nur Wasser, und nur der untere Theil (bei Anwendung der Lösungen verschiedener Substanzen bis zu verschiedenen Höhen) die in der Flüssigkeit gelöste Substanz aufgenommen hatte, oder dafs im Allgemeinen das Wasser den in ihm gelösten Substanzen auf capillarem Wege mehr oder weniger schnell vorauseilt.

Diffusion von Lösungen.

den mittelst eines Hebers vorsichtigst, von oben nach unten vorschreitend, je 50 CC. Flüssigkeit abgezogen und für jedes solche Quantum (*Nr.* bezeichnet die Reihenfolge dieser Flüssigkeitsschichten, von oben nach unten gezählt) die Menge (in Grm.) der darin gelöst enthaltenen Substanz ermittelt. Vergleichende Versuche über die Diffusion von Chlornatrium, welche unter gleichen Umständen mit verschiedenen Gefäfsen angestellt wurden, ergaben sehr nahe übereinstimmende Zahlen für die Mengen Salz, welche in derselben Zeit sich in dieselben Flüssigkeitsschichten erhoben hatten. Für verschiedene Substanzen wurde aber die Diffusionsgeschwindigkeit sehr verschieden gefunden; so z. B. ergaben die Versuche bei Anwendung von Lösungen (1), wo $P = 10$ (10 Grm. Substanz in 100 CC. der angewendeten Lösung) und $T = 14$ (nachdem die Diffusion 14 Tage lang vor sich gegangen war), den Gehalt der einzelnen Schichten an gelöster Substanz :

	Chlornatrium.	Schwefels. Magnesia.	Rohrzucker	Arab. Gummi	Gerbsäure	Albumin	Caramel
Nr.	(10°)	(10°)	(10°)	(10°)	(10°)	(13-13,5°)	(10-11°)
1	0,104	0,007	0,005	0,003	0,003	—	—
2	0,129	0,011	0,008	0,003	0,003	—	—
3	0,162	0,018	0,012	0,003	0,004	—	—
4	0,198	0,027	0,016	0,004	0,003	—	—
5	0,267	0,049	0,030	0,003	0,005	—	—
6	0,340	0,085	0,059	0,004	0,007	—	0,003
7	0,429	0,133	0,102	0,006	0,017	—	0,005
8	0,535	0,218	0,180	0,031	0,031	0,010	0,010
9	0,654	0,331	0,305	0,097	0,069	0,015	0,023
10	0,766	0,499	0,495	0,215	0,145	0,047	0,033
11	0,881	0,730	0,740	0,407	0,288	0,113	0,075
12	0,991	1,022	1,075	0,734	0,556	0,343	0,215
13	1,090	1,383	1,435	1,157	1,050	0,855	0,705
14	1,187	1,803	1,758	1,731	1,719	1,892	1,725
15 u. 16	2,266	3,684	3,783	5,601	6,097	6,725	7,206

(1) Die Zahlen für schwefels. Magnesia beziehen sich auf wasserfreies Salz. Die Gerbsäure war Galläpfel-Gerbsäure. Das Albumin war nach Wurtz' Verfahren gereinigt; das Caramel theilweise nach

Diffusion von Lösungen.

Dafür, wie die Diffusion derselben Substanz mit dem Wachsen der Zeitdauer des Versuchs weiter vor sich geht, sind instructiv folgende Resultate, die, für 9 bis 11°, mit Lösungen, wo $P = 10$, erhalten wurden.

Nr.	Chlornatrium				Rohrzucker					
	4 *T.*	5 *T.*	7 *T.*	14 *T.*	1 *T.*	2 *T.*	6 *T.*	7 *T.*	8 *T.*	14 *T.*
1	0,004	0,004	0,013	0,104	—	—	0,001	0,002	0,002	0,005
2	0,004	0,006	0,017	0,129	—	—	0,002	0,002	0,003	0,008
3	0,005	0,011	0,028	0,162	—	—	0,002	0,003	0,003	0,012
4	0,011	0,020	0,051	0,198	—	—	0,002	0,004	0,004	0,016
5	0,023	0,040	0,081	0,267	—	—	0,003	0,004	0,007	0,030
6	0,040	0,075	0,134	0,340	—	—	0,005	0,007	0,012	0,059
7	0,080	0,134	0,211	0,429	—	—	0,011	0,020	0,031	0,102
8	0,145	0,233	0,318	0,535	0,002	0,002	0,024	0,051	0,072	0,180
9	0,261	0,368	0,460	0,654	0,002	0,008	0,071	0,121	0,154	0,305
10	0,436	0,589	0,640	0,766	0,005	0,027	0,170	0,260	0,304	0,495
11	0,706	0,762	0,850	0,881	0,024	0,107	0,376	0,507	0,555	0,740
12	1,031	1,090	1,057	0,991	0,133	0,344	0,727	0,897	0,858	1,075
13	1,416	1,357	1,317	1,090	0,597	0,930	1,282	1,410	1,365	1,435
14	1,815	1,697	1,527	1,187	1,850	1,940	1,980	1,950	1,955	1,758
15 u. 16	4,023	3,613	3,284	2,266	7,386	6,641	5,392	4,760	4,674	3,783

Graham theilt noch (bei 5° angestellte) Versuche mit, nach welchen aus s. g. 10procentigen Lösungen (wo $P = 10$) die Diffusion der Chlorwasserstoffsäure in drei Tagen dieselbe ist, wie die des Chlornatriums in 7 Tagen oder der 2,33fachen Zeit. Er giebt nach seinen Versuchen als die annäherungsweise bestimmten relativen Zeiten gleicher Diffusion, sonst gleiche Umstände für dieselbe vorausgesetzt:

Chlorwasserstoffsäure	1	Schwefels. Magnesia	7
Chlornatrium	2,33	Albumin	49
Rohrzucker	7	Caramel	98

Wir verweisen bezüglich der, gleichfalls grofse Unterschiede in der Diffusibilität nachweisenden Versuche, wo Graham in derselben Weise Jod, essigs. Kali und Harz aus alkoholischer Lösung in überstehenden Alkohol diffun-

Fremy's Verfahren durch Fällung mittelst Alkohol, theilweise durch andere weiter unten (S. 79) zu besprechende Mittel.

Diffusion von Lösungen.

diren liefs, auf die Abhandlung, und gehen über zu den Versuchen, welche Graham als dafür sprechend mittheilt, dafs sich zwei Salze von ungleicher Diffusibilität durch Diffusion partial scheiden lassen. Für die folgenden, sonst wie oben angegeben geleiteten Versuche wurden Lösungen angewendet, welche in 100 CC. 5 Grm. Chlorkalium und 5 Grm. Chlornatrium, oder 5 Grm. Chlornatrium und 5 Grm. schwefels. Natron enthielten (mit letzterer gemischten Lösung wurden zwei Versuche von verschiedener Zeitdauer ausgeführt); folgende Zahlen lassen erkennen, wie in den oberen Flüssigkeitsschichten bei Beendigung des Versuchs nach der angegebenen Zeit das diffusibelere Chlorkalium überwiegend über das Chlornatrium, oder das Chlornatrium überwiegend über das schwefels. Natron sich vorfand, während sich für die unteren Schichten natürlich das umgekehrte Verhältnifs ergab :

	7 *T*; 12-13°		7 *T*; 10-10,8°		14 *T*; 10-11°.	
Nr.	KCl	NaCl	NaCl	NaO, SO_3	NaCl	NaO, SO_3
1	0,018	0,014	0,009	....	0,077	0,005
2	0,025	0,015	0,013	0,001	0,089	0,009
3	0,044	0,014	0,024	0,002	0,105	0,014
4	0,075	0,017	0,038	0,003	0,130	0,026
5	0,101	0,034	0,060	0,006	0,161	0,044
6	0,141	0,063	0,095	0,012	0,199	0,072
7	0,185	0,104	0,141	0,029	0,240	0,111
8	0,252	0,151	0,203	0,059	0,289	0,173
9	0,330	0,212	0,278	0,115	0,337	0,241
10	0,349	0,351	0,360	0,205	0,392	0,334
11	0,418	0,458	0,473	0,317	0,433	0,433
12	0,511	0,559	0,560	0,507	0,487	0,539
13	0,552	0,684	0,637	0,694	0,525	0,646
14	0,615	0,772	0,718	0,909	0,555	0,745
15 u. 16	1,385	1,551	1,390	2,141	0,979	1,609

Graham hat endlich noch Versuche darüber angestellt, ob auf die Scheidung zweier Metalle die Art, wie man sie mit denselben zwei Säuren zu Salzen verbunden anwendet, von Einflufs ist. Er fand, dafs kein solcher Einflufs statt hat, der Diffusionseffect vielmehr sich gerade so zeigt, wie wenn Berthollet's Ansicht entsprechend in den Lösungen

Diffusion von Lösungen.

reciproker Paare von Salzen dieselben Salze enthalten seien. Er liefs in der vorher beschriebenen Weise Lösungen diffundiren, welche in 100 CC. 10 Grm. gemischte Salze mit demselben Gehalt an Chlor, Kalium u. s. w. enthielten, das eine Mal mit 5,12 Chlorkalium und 4,88 schwefels. Natron, das andere Mal mit 4,01 Chlornatrium und 5,99 schwefels. Kali bereitet; nach 7tägiger Diffusion bei 14° waren in die entsprechenden oberen Schichten in beiden Gefäfsen gleiche Mengen Kalium und Schwefelsäure gewandert und die in den entsprechenden Schichten enthaltenen Gesammtmengen von Salzen überhaupt merklich gleich.

Weiter untersuchte Graham den Einflufs der Temperatur auf die Diffusion. Letztere geht bei höherer Temperatur rascher vor sich, als bei niedrigerer. Bei Versuchen, welche in gleicher Weise wie die 1850 (1) veröffentlichten Diffusionsversuche angestellt wurden, diffundirte aus wässeriger Salzsäure in reines Wasser dieselbe Menge Chlorwasserstoffsäure bei 15°,55 in 72, bei 26°,66 in 53,15, bei 37°,77 in 40,6, bei 48°,88 in 33 Stunden, oder die Diffusionswirkungen (diese den gefundenen Zeiten umgekehrt proportional gesetzt) in derselben Zeit verhielten sich bei den angegebenen Temperaturen wie 1 : 1,3545 : 1,7732 : 2,1812. In gleicher Weise wurde das Verhältnifs dieser Wirkungen bei 15°,55 und bei 48°,88 gefunden für Chlorkalium = 1 : 2,426 und für Chlornatrium = 1 : 2,5151; bei 5°,3 und 16°,6 für Chlorkalium = 1 : 1,4413; bei 5°,3 und 17°,4 für Chlornatrium = 1 : 1,4232, für salpeters. Natron = 1 : 1,4475, für salpeters. Silber = 1 : 1,3914. Graham erörtert, wie wegen der ungleichen Abänderung des Diffusionsvermögens zweier Substanzen mit der Temperatur die partielle Scheidung derselben bei Einer Temperatur mit gröfserem Effect vor sich gehen kann als bei einer anderen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 16.

Diffusion von Lösungen.

In gleicher Weise, wie oben S. 64 f. bezüglich der Versuche über die Diffusion in Wasser beschrieben wurde, stellte Graham auch Versuche an, wo die Diffusion in gallertartige Substanz statt hatte. Es wurden z. B. 10 Grm. Chlornatrium und 2 Grm. Gelose (1) in heifsem Wasser zu 100 CC. Flüssigkeit gelöst und diese am Boden des cylindrischen Diffusionsgefäfses gelatiniren gelassen; darüber wurden vorsichtig 700 CC. einer Geloselösung, welche gleichfalls in 100 CC. 2 Grm. Gelose enthielt, geschichtet und durch rasches Erkalten sofort gelatiniren gelassen. Nach 8tägigem ruhigem Stehen des Ganzen bei 10° wurde die Gallerte in Portionen von je 50 CC., von oben nach unten vorschreitend, herausgenommen und der Chlornatriumgehalt der einzelnen Schichten bestimmt. Es ergab sich, dafs die Diffusion des Chlornatriums in die Gallerte nahezu in derselben Weise, also mit derselben Geschwindigkeit, stattgefunden hatte, wie sie bei den früheren Versuchen mit Wasser für sonst gleiche Umstände (Concentration der ursprünglich angewendeten Lösung; Dauer des Versuchs; Temperatur) gefunden worden war. Die Diffusion von Salzen geht in solche Gallerte und also durch dieselbe fast mit derselben Geschwindigkeit vor sich, wie in reines Wasser, und sie geht selbst durch Stärkmehlgallerte, coagulirtes Eiweifs, thierischen Schleim und gewisse Membranen, wie z. B. s. g. Pergamentpapier (2), mit fast unverminderter Geschwindigkeit vor sich; durch solche gallertige Massen oder Scheidewände diffundiren z. B. verschiedene Salze, wie Chlorkalium und Chlornatrium, eben so ungleich rasch, wie dies bei der unmittelbaren Diffusion in Wasser (vgl. S. 67) gefunden war, und partielle Scheidungen auf Grund der ungleichen Diffusibilität lassen sich durch jene Massen oder Scheidewände hindurch bewirken; nur schien bei den Versuchen mit Pergamentpapier die durch dasselbe vor sich gehende Diffusion von Salzen durch

(1) Vgl. Jahrsber. f. 1859, 563. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 668.

Diffusion von Lösungen.

Temperaturerhöhung etwas weniger beschleunigt zu werden, als bei der freien Diffusion in Wasser. Salzen und anderen in höherem Grade diffusibelen Substanzen gestatten also jene Massen oder Membranen den freien Durchgang; aber den in Wasser sehr wenig diffusibelen Substanzen sperren sie den Durchgang fast vollständig ab.

Graham unterscheidet die diffusibeleren Substanzen (Salze, verschiedene unorganische und organische Säuren, Zucker, Alkohol u. a.) von den sehr wenig diffusibelen (Kieselsäurehydrat, den löslichen Modificationen der Hydrate von Thonerde und analogen Metalloxyden, Stärkmehl, Dextrin, den Gummiarten, Caramel, Gerbsäure, Albumin, Leim, den vegetabilischen und animalischen Extractivsubstanzen) als ihrer Molecularstructur nach grundverschiedene Formen der Materie; Er bezeichnet die ersteren, sofern sie der Mehrzahl nach krystallinisch auftreten können, als *Krystalloïde,* die letzteren, sofern sie ähnlich wie der Leim gallertartige Hydrate bilden können, als *Colloïde*; den Colloïdhydraten scheint allgemein auch eine *pektöse* (geronnene), in Wasser unlösliche Modification zuzukommen.

Die Colloïde setzen nun der Diffusion von Krystalloiden kein Hindernifs entgegen, wohl aber der Diffusion von Colloïden. In übergeschichteter und erstarrter Gelosegallerte sieht man schon an der Färbung saures chromsaures Kali durch Diffusion relativ rasch sich nach oben verbreiten, während Caramel selbst nach acht Tagen kaum eine Verbreitung durch Vorschreiten der ihm eigenthümlichen Färbung wahrnehmen läfst. Drückt man durchgefeuchtetes, mit Stärkmehl planirtes Briefpapier, welches frei von Fehlstellen ist, so in reines Wasser ein, dafs in ihm unterhalb des äufseren Wasserspiegels eine Vertiefung entsteht, und bringt in diese eine gemischte Lösung von gleich viel Rohrzucker und arabischem Gummi, so geht durch Diffusion durch das Papier hindurch (wie z. B. nach 24 Stunden zu constatiren) der gröfste Theil des

Diffusion von Lösungen.

Zuckers in das äufsere Wasser, aber fast Nichts von dem Gummi. Besonders anwendbar erwies sich zur Scheidung von Krystalloïd- und Colloïd-Substanzen (zur *Dialyse,* wie Graham solche Scheidungen durch Diffusion mit Anwendung einer aus einer Colloïd-Substanz bestehenden Scheidewand nennt) das s. g. Pergamentpapier (1); dieses wurde um einen oben und unten offenen, aus Gutta-Percha oder Glas bestehenden Cylinder gebunden, so dafs es als unterer Boden für diesen diente; in das so vorgerichtete Gefäfs (den *Dialysator*) wurde die der Dialyse zu unterwerfende Flüssigkeit eingegossen, so dafs sie darin eine 10 bis 20^{mm} hohe Schichte bildete, und der Dialysator nun etwa eben so tief in ein gröfseres Gefäfs, welches das 5- bis 10fache Volum Wasser enthielt, eingesenkt (eine geringere Menge äufseren Wassers genügt, wenn man dieses während der Dauer des Versuches öfter wechselt). Graham theilt eine gröfsere Zahl von Bestimmungen mit, wie ungleich grofse Mengen verschiedener Krystalloïd-Substanzen und wie geringe Mengen von Colloïd-Substanzen unter gleichen Umständen aus einem Dialysator durch das Pergamentpapier in das äufsere Wasser übergingen; wir müssen bezüglich dieser Einzelnheiten auf die Abhandlung selbst verweisen und können hier nur beispielsweise hervorheben, dafs unter gleichen Umständen, die Menge des durch Dialyse austretenden Chlornatriums = 1 gesetzt, die des Rohrzuckers = 0,21, des Stärkmehlzuckers = 0,27, des Mannits = 0,35, des Alkohols = 0,48, hingegen die des ara-

(1) Pergamentpapier, wie es für diese Versuche angewendet wurde, hat nach Graham mit Wasser durchfeuchtet die Dicke = $0,0877^{mm}$. Als auf solches Pergamentpapier einerseits mit etwas Lackmus gebläuter Stärkmehlkleister, andererseits ein Tropfen Wasser, welches $^1/_{1000}$ Chlorwasserstoffsäure enthielt, gebracht wurde, trat Röthung des Lackmus nach 5,7 Secunden ein, bei Anwendung zweimal so stark verdünnter Salzsäure nach 10,4 Secunden, bei Anwendung von Wasser, welches $^1/_{1000}$ Schwefelsäure enthielt, nach 9,1 und von zweimal so stark verdünnter Schwefelsäure nach 16,5 Secunden.

Diffusion von Lösungen.

bischen Gummi's = 0,004, der Galläpfel-Gerbsäure = 0,030, des gereinigten Caramels = 0,005 gefunden wurde; bei vergleichenden Versuchen, bei welchen der Dialysator einmal mit Pergamentpapier, das anderemal mit einer 12^{mm} dicken Schichte thierischen Schleims (dieser war einem Schweinsmagen entnommen und zwischen zwei Calicostücken enthalten) geschlossen war, ergaben sich die relativen Mengen derselben Substanzen, welche unter sonst gleichen Umständen durch diese verschiedenen Scheidewände hindurch diffundirten, ziemlich übereinstimmend.

Der Dialysator gestattet nun in einer Menge von Fällen die Trennung von Krystalloïd- und Colloïd-Substanzen. Urin z. B. gab bei 24stündiger Dialyse die darin enthaltenen Krystalloïd-Substanzen an das äufsere Wasser so rein ab, dafs bei dem Eindampfen des letzteren eine weifse Salzmasse blieb, aus welcher mittelst Alkohol Harnstoff in sehr reinem Zustand ausgezogen werden konnte. Graham beschreibt eine Reihe von Versuchen zur Darstellung reiner Colloïd-Substanzen oder Scheidung derselben von Krystalloïd-Substanzen, welche höchst merkwürdige Resultate ergaben; wir theilen hier die wichtigsten mit.

Wird eine durch Zusatz einer Lösung von kiesels. Natron zu stark überschüssiger verdünnter Salzsäure erhaltene Flüssigkeit auf einen Dialysator gebracht, so diffundirt im Verlauf einiger Tage alles Chlornatrium und alle freie Salzsäure in das äufsere Wasser und im Dialysator bleibt eine reine Lösung von *Kieselsäure*. Diese läfst sich in einem Kolben kochen und concentriren (beim Erhitzen in einem offenen Gefäfse tritt am Rande der Flüssigkeit leicht Ausscheidung von etwas Kieselsäure und dann Gelatiniren der Lösung ein), ist klar und farblos, geschmacklos, und (selbst bei einem Gehalt an 14 pC. Kieselsäure) nicht im Geringsten zähflüssig, wird aber auch im vollkommen reinen Zustand (je reiner und je verdünnter sie ist, um so länger hält sie sich im Allgemeinen unverändert; von Beimischungen geben ihr Salzsäure, auch geringe Mengen

von Aetzkali oder Aetznatron, mehr Beständigkeit) längstens nach einigen Tagen opalisirend und dann zu einer festen, farblosen oder schwach opalisirenden, nicht mehr in Wasser löslichen Gallerte (1); die Coagulation der Kieselsäure wird alsbald bewirkt durch die geringsten Mengen von gelöstem kohlens. Salz eines Alkali's oder einer Erde, nicht durch ätzendes Ammoniak, neutrale oder saure Salze, Schwefel-, Salpeter- oder Essigsäure, langsam durch eingeleitete Kohlensäure, nicht durch Alkohol oder Zucker, nicht durch Gummi oder Caramel, wohl aber durch Leim und die löslichen Modificationen von Thonerde und Eisenoxyd. Graham unterscheidet eine flüssige und eine pektöse Form des colloïdalen Kieselsäurehydrats (lösliches und unlösliches). Die lösliche Form bildet, ähnlich wie colloïdale organische Säuren (Gerbsäure, Gummisäure u. a.), unlösliche colloïdale Verbindungen mit Leim (der durch allmäligen Zusatz von Kieselsäurelösung zu überschüssiger Leimlösung erhaltene, in Wasser unlösliche und beim Auswaschen sich nicht zersetzende, flockige weiſse Niederschlag (2) ergab auf 100 Th. Kieselsäure etwa 92 Leim, der durch Zusatz von Leimlösung zu überschüssiger Kieselsäurelösung dargestellte auf 100 Th. Kieselsäure 56 Leim), mit Albuminsäure und Caseïn. Die lösliche Kieselsäure reagirt sauer, etwas stärker als Kohlensäure; die saure Reaction von 100 Th. solcher Kieselsäure wird neutralisirt durch 1,85 Th. Kali und entsprechende Mengen Natron und Ammoniak, unter Bildung von Salzen (3), welche

Diffusion von Lösungen.

(1) Letztere zieht sich, selbst in verschlossenen Gefäſsen, im Verlauf einiger Tage zusammen, und reines Wasser tritt aus. Wird lösliches Kieselsäurehydrat unter der Glocke einer Luftpumpe zur Trockne gebracht, so bleibt eine durchsichtige glänzende glasige, in Wasser nicht mehr lösliche, nach dem Trocknen über Schwefelsäure 22 pC. Wasser enthaltende Masse. — (2) Beim Aufbewahren dieser Verbindung im feuchten Zustand kommt der darin enthaltene Leim nicht in Fäulniſs. — (3) Graham bezeichnet die Salze der colloïdalen Kieselsäure als *Colli-* oder *Co-*Silicate. Das gewöhnliche kiesels. Natron ist keine

Diffusion von Lösungen.

löslicher und beständiger sind als die freie Kieselsäure, aber durch Kohlensäure und kohlens. Alkali bald pektös werden; die Lösung des Kalisalzes trocknete im leeren Raum zu einem durchscheinenden wasserhaltigen, bei Einwirkung von Wasser sich nicht zersetzenden, etwa 10000 Th. Wasser zur Lösung brauchenden Häutchen ein; in Kalkwasser bringt die lösliche Kieselsäure einen gallertartigen, 6 pC. und mehr Kalk enthaltenden Niederschlag hervor, welcher, wie auch andere Verbindungen der colloïdalen Kieselsäure mit Erden, beim Auswaschen zersetzt wird und an das Wasser ein mehr basisches Silicat abgiebt.

Eine Lösung von Chloraluminium Al_2Cl_3 diffundirt aus dem Dialysator unzersetzt. Wird aber ein Ueberschufs von Thonerdehydrat in dem Chloraluminium gelöst und diese Lösung auf den Dialysator gebracht, so diffundirt nur das Chloraluminium und in dem Dialysator bleibt eine Lösung von *Thonerde* mit wenig oder keiner Säure; dasselbe Resultat wird durch die Dialyse einer Lösung von überschüssiger Thonerde in essigs. Thonerde erhalten. Die so in Lösung erhaltene Thonerde coagulirt aufserordentlich leicht; eine reine Lösung bleibt, wenn auch verdünnt, höchstens einige Tage lang flüssig; das Coaguliren wird rasch bewirkt durch die geringsten Mengen von schwefels. Kali und anderen Salzen, oder Ammoniak, oder kleine Mengen von Säuren (in überschüssiger Säure löst sich die ausgeschiedene Thonerde leicht), oder Gummi oder Caramel, nicht aber durch Zusatz von Alkohol oder Zucker. Die in dieser Weise gelöst erhaltene Thonerde wirkt als Beizmittel; eine 0,5 pC. Thonerde enthaltende Lösung kann ohne zu gelatiniren gekocht werden, aber wenn sie auf die Hälfte des ursprünglichen Volums eingeengt ist coagulirt sie plötzlich. Die lösliche Thonerde reagirt auf

Colloïd-Substanz, sondern diffundirt durch eine Scheidewand so leicht wie schwefels. Natron.

Diffusion von Lösungen.

Lackmuspapier gebracht (wo sie gelatinirt) schwach alkalisch. Graham unterscheidet diese Art löslicher Thonerde und ihre (in stärkeren Säuren lösliche) pektöse Form von der durch W. Crum (1) durch Erhitzen der essigs. Thonerde erhaltenen löslichen (nicht als Beizmittel wirkenden) Thonerde und der (in stärkeren Säuren sich nicht lösenden) pektösen Form derselben; die, von Graham als Metathonerde bezeichnete, Crum'sche lösliche Thonerde läfst sich auch erhalten durch Dialyse einer durch Erhitzen veränderten Lösung von essigs. Thonerde; die Lösung der Metathonerde ist geschmacklos und neutral gegen Reagenzpapier.

In ähnlicher Weise wie die lösliche Thonerde, durch Dialyse der Lösungen von basischem Chlorid, läfst sich auch eine Lösung von *Eisenoxyd* in Wasser erhalten. Solche (nicht ganz säurefreie) Lösungen stellte Graham, aufser durch die Dialyse einer Lösung von Eisenoxydhydrat in Eisenchlorid, auch durch die Dialyse von (durch wechselseitige Zersetzung dargestelltem) essigs. Eisenoxyd dar (im letzteren Falle diffundirt auch Eisen, aber vorzugsweise Essigsäure). Wasser, welches etwa 1 pC. Eisenoxydhydrat gelöst enthält, hat die dunkelrothe Farbe des venösen Bluts; die Lösung läfst sich durch Kochen bis zu einem gewissen Grade concentriren und wird dann pektös; sie wird in der Kälte coagulirt durch Spuren von Schwefelsäure, Alkalien, kohlens. oder schwefels. Alkalien, neutralen Salzen im Allgemeinen, aber nicht durch Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure, noch durch Alkohol oder Zucker. Das Coagulum ist eine tief-rothe Gallerte, dem Blutkuchen ähnlich aber durchscheinender; es löst sich nicht mehr in Wasser, aber leicht in verdünnten Säuren. Graham unterscheidet auch wieder von dieser löslichen Modification des Eisenoxyds und der pektösen Form desselben die von Péan de Saint-Gilles (2) durch Er-

(1) Jahresber. f. 1853, 347 f. — (2) Jahresber. f. 1855, 401 ff.

Diffusion von Lösungen.

hitzen des essigs. Eisenoxyds erhaltene Modification dieses Oxyds als Metaeisenoxyd. — Durch lange dauernde Dialyse einer Lösung von frisch gefälltem Chromoxydhydrat in wässerigem Chromchlorid wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure mehr als 31 Aeq. *Chromoxyd* enthielt; diese dunkelgrüne Flüssigkeit liefs sich erhitzen und mit reinem Wasser verdünnen ohne Veränderung zu erleiden, aber durch Spuren von Salzen und anderer auf Colloïdal-Lösungen einwirkender Reagentien wurde sie, unter Ausscheidung von gewöhnlichem grünem Chromoxydhydrat, gallertartig.

Eine Lösung von gefälltem gallertartigem *Zinnoxyd* in wässerigem Zinnchlorid hinterliefs auf dem Dialysator reines Zinnoxydhydrat, aber nicht gelöst sondern als durchscheinende gallertartige Masse, die in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren leicht löslich war. Als die in Wasser lösliche Verbindung des mittelst Salpetersäure dargestellten Zinnoxyds mit wenig Salzsäure auf den Dialysator gebracht wurde, hinterblieb eine halbdurchscheinende gallertartige, in Wasser und in Säuren unlösliche Masse. Keine der beiden Modificationen des Zinnoxyds hat hiernach eine lösliche Form. — Bei der Dialyse einer Lösung von gefällter *Titansäure* in Salzsäure blieb unlösliches gallertartiges Titansäurehydrat auf dem Dialysator zurück.

Ausgewaschenes gefälltes *Ferrocyankupfer* löst sich bei Mitwirkung von etwa $^1/_4$ seines Gewichtes an neutralem oxals. Ammoniak in Wasser; wird diese Lösung in den Dialysator gebracht, so geht das oxals. Ammoniak allmälig gröfstentheils weg und es bleibt eine Lösung von Ferrocyankupfer, die bei einem Gehalt an 3 bis 4 pC. dieser Verbindung dunkel-röthlichbraune Farbe hat, durchsichtig ist, im reflectirten Lichte aber eigenthümlich trübe erscheint, ohne Veränderung zu erleiden erhitzt werden kann aber durch fremdartige Substanzen leicht pektös wird (sehr kleine Mengen Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure

Diffusion von Lösungen.

bewirken dies in der Kälte, Oxalsäure und Weinsäure bei gelindem Erwärmen; Essigsäure bewirkt die Ueberführung in den pektösen Zustand nicht, wohl aber thun dies schwefels. Kali, schwefels. Kupferoxyd und Metallsalze im Allgemeinen). — Colloïdal-Substanzen sind das durch Mischen von Eisenchlorid mit Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoffsäure erhaltene *neutrale Berlinerblau*, das durch Mischen von Ferridcyankalium mit einem Eisenoxydulsalz erhaltene *Ferridcyaneisen* und das durch freiwillige Oxydation der aus einem Eisenoxydulsalz gefällten Ferrocyanverbindung dargestellte *basische Berlinerblau*; die Lösungen dieser blauen Substanzen in Oxalsäure oder oxals. Salzen lassen bei der Dialyse nur die letzteren Körper, Nichts von der blauen Substanz die in Colloïdallösung bleibt, in das äufsere Wasser übergehen. — Die tiefblaue Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Kali zu einer gemischten Lösung von Kupferchlorid und Zucker erhalten wird, verliert bei der Dialyse den ganzen Gehalt an Kalium und Chlor. Die nun grüne Lösung enthält eine *Verbindung von Zucker mit Kupferoxyd* (aus etwa 2 Th. des ersteren auf 1 Th. des letzteren bestehend); bei Einwirkung von Salzen und Säuren (selbst von Essigsäure) scheidet sie einen pektösen bläulichgrünen Niederschlag aus (dieser enthielt etwa $^1/_2$ Th. Zucker auf 1 Th. Kupferoxyd), bei starkem Erhitzen giebt sie einen bläulichgrünen Niederschlag ohne dafs das Kupferoxyd rasch zu Oxydul reducirt wird, bei dem Eindunsten hinterläfst sie durchsichtige smaragdgrüne Häutchen, die durch kalten oder siedenden Alkohol nicht verändert, durch Wasser zu Zucker und der pektösen bläulichgrünen Verbindung gespalten werden. — Auch colloïdale *Verbindungen von Zucker mit Eisenoxyd und mit Uranoxyd* wurden in Lösung dargestellt durch Dialyse der Flüssigkeiten, die sich durch Zusatz von Kali zu mit Zucker versetzter Lösung von Eisenchlorid oder salpeters. Uranoxyd und Uranchlorid bei Vermeidung von Temperaturerhöhung erhalten lassen; die Lösung der Verbindung von

Diffusion von Lösungen.

Zucker mit Eisenoxyd läfst jedoch nach einiger Zeit auch Zucker weggehen, und eine gallertartige basische Verbindung beider Substanzen wird pektös; die Lösung der Verbindung von Zucker mit Uranoxyd ist ziemlich beständig, wird aber auch durch Salze leicht pektös unter Ausscheidung einer basischen Verbindung, die in reinem Wasser erheblich löslich ist. — Eine Lösung von Kalk in zuckerhaltigem Wasser bildet bekanntlich beim Erhitzen ein festes Coagulum; Graham vermuthet, dafs diese *Verbindung von Zucker mit Kalk* sich in hoher Temperatur ganz wie eine Colloïd-Substanz verhalte; die durch Abkühlen erhaltene Lösung geht durch die Scheidewand eines Dialysators, doch viel langsamer als eine wahre Krystalloïd-Substanz.

Bezüglich der Dialyse organischer Colloïdsubstanzen fand Graham Folgendes. *Gerbsäure* diffundirt durch Pergamentpapier etwa 200mal langsamer, als Chlornatrium unter gleichen Umständen. In dem geringen Diffusionsvermögen der Gerbsäure sieht Graham den Grund, wefshalb sie bei dem gewöhnlichen Gerbeprocefs so langsam das Leder durchdringt. — Arabisches *Gummi* diffundirt durch Pergamentpapier etwa 400mal langsamer als Chlornatrium unter denselben Umständen, und selbst noch langsamer wenn dem Gummi Krystalloïd-Substanzen beigemischt sind. Zur Darstellung der Gummisäure aus dem als gummis. Kalk betrachteten arabischen Gummi (1) empfiehlt Graham, eine starke Gummilösung mit 4 bis 5 pC. Salzsäure zu versetzen und auf den Dialysator zu bringen, wo Salzsäure und Kalk in das äufsere Wasser allmälig übergehen. Die auf dem Dialysator bleibende Gummisäure reagirt merklich sauer, etwa so wie Kohlensäure; die saure Reaction von 100 Th. Gummisäure wird neutralisirt durch 2,85 Th. Kali, eine der Menge des ursprüng-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 503.

Diffusion von Lösungen.

lich in dem Gummi enthaltenen Kalks nahezu äquivalente Quantität (gummis. Kali läfst bei der Dialyse das Kali, vielleicht als kohlens. Kali, allmälig weggehen). Gummisäure wird durch Trocknen bei 100° unlöslich in Wasser, in welchem sie nun nur aufschwillt. Bei der Mischung der Lösungen von Gummisäure und Leim scheiden sich ölige Tropfen aus, die beim Stehen eine fast farblose Gallerte bilden (1). Letztere verflüssigt sich schon bei etwa 25°; sie läfst sich ohne Zersetzung auswaschen, ist aber in reinem Wasser etwas und mehr noch in einer Leimlösung löslich; sie ergab 83,5 pC. Wasser und nach dem Trocknen bei 100° 59 Th. Leim auf 100 Th. Gummisäure (die analysirte Verbindung war mit Anwendung überschüssiger Gummisäure bereitet). — Rohes *Caramel*, durch Erhitzen von Rohrzucker auf 210 bis 220° erhalten, läfst auf dem Dialysator einige intermediäre färbende Substanzen, Gélis' (2) Caramelan und Caramelen, weggehen, während die an Kohlenstoff reichste Substanz zurückbleibt. Dieses gereinigte Caramel (es läfst sich aus rohem Caramel auch durch öfter wiederholte Ausfällung mittelst Alkohol aus der wässerigen Lösung, bis das Ausgeschiedene nicht mehr eine plastische Masse sondern pulverig ist, darstellen) besitzt das fünffache Färbungsvermögen von dem des ursprünglichen rohen Caramels; eine 10 pC. desselben enthaltende Lösung ist gummiartig und wird beim Stehen zu einer, in kaltem und heifsem Wasser vollständig löslichen Gallerte; seine Lösung trocknet im luftleeren Raum zu einer schwarzen glänzenden, bei einem gewissen Wassergehalt noch zähen und elastischen Masse ein. War dieses Caramel erst bei niederer Temperatur vollständig getrocknet, so bleibt es auch bei nachherigem Erhitzen auf 120° in Wasser löslich; wird aber seine Lösung direct bei 100° zur Trockne eingedampft, so wird es in kaltem wie in

(1) Ungereinigtes Gummi oder gummis. Kali fällt Leimlösung nicht. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 498 f.

Diffusion von Lösungen.

heifsem Wasser unlöslich. Der Kohlenstoffgehalt im löslichen Caramel wurde bis zu 54,59 pC. gefunden, etwa der Formel $C_{24}H_{15}O_{15}$ entsprechend. Eine Lösung von reinem Caramel ist geschmacklos und reagirt neutral; das Caramel wird aus derselben durch die kleinsten Mengen von Mineralsäuren, schwefels. Alkalien, Chlornatrium und den meisten anderen Salzen, und durch Alkohol als eine bräunlichschwarze pulverige, in heifsem wie in kaltem Wasser unlösliche Substanz ausgeschieden (gegen die Einwirkung mehrerer dieser Körper wird das Caramel in dem rohen Product der Röstung des Zuckers durch noch vorhandenen Zucker und intermediäre braune Substanzen geschützt). Das in dieser Art unlöslich gewordene Caramel schwillt in verdünnter Kalilösung gallertartig auf und löst sich nun beim Erwärmen; auf dem Dialysator verringert sich dann der Gehalt an Kali rasch bis auf etwa 9 pC., und wenn nun Essigsäure zugesetzt wird, so geht bald alles Kali weg und reines lösliches Caramel bleibt auf dem Dialysator. – Zur Reinigung von *Albumin* empfiehlt Graham, die Lösung von Albumin aus Hühnereiern mit Essigsäure versetzt der Dialyse zu unterwerfen, wo die Erd- und Alkalisalze nebst der Essigsäure vollständig weggehen. Das rückständige reine Albumin reagirt schwach sauer (1); es coagulirt auch die Milch, wenn es mit letzterer gemischt und erhitzt wird. Solches gereinigtes Albumin (Graham bezeichnet es als Albuminsäure) und Gummisäure, nicht aber ungereinigtes Albumin und arabisches Gummi, fällen

(1) Wie das nach Wurtz' Verfahren (Ann. chim. phys. [3] XII, 217; Ann. Ch. Pharm. LII, 435) gereinigte Albumin. Auch das nach Wurtz' Verfahren gereinigte Albumin geht nur äufserst langsam, 1000mal langsamer als Chlornatrium, durch Pergamentpapier. Auch Verbindung mit Alkali scheint das Albumin nicht zu befähigen, durch Pergamentpapier hindurchzugehen; das Alkali ging allein (vielleicht als kohlens. Salz) durch das Pergamentpapier hindurch. Auch eine dünne Schichte von reinem Albumin, das durch Hitze coagulirt ist, scheint gelöstes Albumin nicht durchgehen zu lassen.

Diffusion von Lösungen.

eine Lösung von Emulsin; die Niederschläge sind weifs, pulverig, löslich in Essigsäure. — Gallertartiges *Stärkmehl*, *Thierleim* in Wasser gelöst, *Fleischextract* diffundiren nicht durch eine aus einer Colloïd-Substanz bestehende Scheidewand, lassen aber Salze und andere beigemischte Krystalloïd-Substanzen weggehen (1).

Graham theilt weiter Versuche darüber mit, arsenige Säure und andere Gifte (Strychnin z. B.) aus einer Masse, welche viel organische Substanz enthält, durch Dialyse in das äufsere Wasser übergehen zu lassen und so eine Lösung zu erhalten, welche nach dem Concentriren unmittelbar die Anwendung der geeigneten Reagentien zuläfst. Er fand, dafs selbst kleine Mengen arseniger Säure aus dem Gemisch mit grofsen Mengen der verschiedenartigsten organischen Substanzen innerhalb etwa 24 Stunden zum gröfsern Theil durch das Pergamentpapier des Dialysators in das äufsere Wasser übergehen und hier eine von Colloïd-Substanzen so freie Lösung bilden, dafs der Nachweis der arsenigen Säure nun leicht mit Sicherheit geführt werden kann.

Wir haben hier das Thatsächliche aus Graham's Untersuchungen so vollständig, wie es die Grenzen dieses Berichtes nur erlauben, zusammengestellt; kürzer müssen wir uns fassen bezüglich dessen, was Er über den Unterschied der Colloïd- und der Krystalloïd-Substanzen im Allgemeinen erörtert. Er betrachtet diese beiden Arten von Substanzen als ihrer innersten Molecular-Constitution nach verschieden. Er stellt der Tendenz der Krystalloïd-Substanzen, harte, durch ebene Flächen begrenzte Körper zu bilden, die Neigung der Colloïd-Substanzen entgegen, in weichen rundlichen Massen aufzutreten; Er vergleicht

(1) Eine Lösung von Hausenblase in Salzsäure liefs auf dem Dialysator die Salzsäure nebst den verunreinigenden unorganischen Substanzen weggehen; es bildete sich eine Gallerte, die frei von erdiger Substanz und nicht zu Fäulnifs geneigt war.

Diffusion von Lösungen.

dem Krystallisationswasser in den ersteren das Wasser in den letzteren als Gelatinationswasser. Er hebt weiter hervor, dafs Colloïd-Substanzen nur durch geringe Kraft in Lösung gehalten werden und nur wenig Einflufs auf die Flüchtigkeit des Lösungsmittels ausüben; dafs sie im Allgemeinen durch Krystalloïd-Substanzen aus ihren Lösungen ausgeschieden werden; dafs sie in Lösungen wenig oder keinen Geschmack wahrnehmen lassen (wohl aber auf der Zunge in schmeckende Krystalloïd - Substanzen übergehen können); dafs ihre festen Hydrate gallertartige Körper sind; dafs sie, namentlich im Vergleich mit der Krystalloïd - Modification desselben Körpers, ein hohes Verbindungsgewicht und somit ein schweres Molecul zu besitzen scheinen. Wir müssen bezüglich der Ausführung dieser Ansichten, und der Darlegung der Gegensätze zwischen den Colloïd- und den Krystalloïd-Substanzen, auf die Abhandlung selbst verweisen; wir bemerken nur noch, dafs nach Graham auch das Eis nahe bei seinem Schmelzpunkt sich wie eine Colloïd-Substanz verhält.

Endlich erörtert Graham noch, inwiefern bei den dialytischen Vorgängen die Osmose in Betracht kommt. Es scheint Ihm jetzt, dafs die Wasserbewegung in der Osmose auf einer Wasseraufnahme und Wasserabgabe in der Substanz der Membran oder Colloïdal-Scheidewand überhaupt beruht, und dafs die Diffusion der in das Osmometer gebrachten Salzlösung mit dem osmotischen Erfolg wenig oder nichts Anderes zu thun hat, als dafs sie darauf, wieviel Wasser in der Scheidewand enthalten ist, einwirkt. Die Erklärung, welche Graham für die Volumänderung der Flüssigkeiten bei der Diffusion von Salzlösungen durch Membranen giebt, kommt mit der von Liebig (1) vor längerer Zeit gegebenen überein, wie Liebig selbst (2) erinnert hat.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 19 ff. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 78.

Sieden von Salzlösungen.

Th. Tate (1) hat Untersuchungen über die Erhöhung des Siedepunktes des Wassers durch die Lösung verschiedener Salze veröffentlicht. Er theilt die Resultate eigener Versuche über diesen Gegenstand mit, welche mit den bekannten Angaben Legrand's im Allgemeinen ziemlich nahe übereinstimmen; es erscheint defshalb, und bei dem von Tate angewendeten Versuchsverfahren, nicht nöthig, die einzelnen Zahlenangaben des Letzteren hier aufzunehmen (eine gewogene Menge Wasser wurde in einer Glasröhre mit eingesenktem Thermometer zum Kochen erhitzt, und nun wurden successive abgewogene Mengen eines Salzes in das Wasser geworfen und die dann erfolgenden Siedepunktserhöhungen notirt). Tate glaubt aus seinen Versuchen schliefsen zu können, dafs für die von Ihm untersuchten Salze (NaCl, KCl, BaCl, CaCl, SrCl, NaO,NO_5, KO,NO_5, CaO,NO_5, NH_4O,NO_5, NaO,CO_2, KO, CO_2) die Siedepunktserhöhung allgemein durch $T = a k^a$ auszudrücken sei, wo T = dem Siedepunkt der Lösung — 100°, k die auf 100 Th. Wasser in Lösung befindliche Menge wasserfreien Salzes, a eine für jedes Salz besondere und α eine für die Glieder jeder Gruppe gemeinsame Zahl bedeutet. Die untersuchten Salze gliedern sich nämlich nach Ihm in vier Gruppen, deren jede mehrere Salze umfafst, für welche bei gleicher Concentration der Lösungen die Siedepunktserhöhungen in constantem Verhältnisse stehen; in eine Gruppe gehören NaCl, KCl, BaCl und NaO, CO_2, in eine zweite CaCl und SrCl, in eine dritte KO,NO_5, NaO, NO_5 und NH_4O, NO_5, in eine vierte CaO, NO_5 und KO, CO_2. Wir können auf die vermeintlichen Beziehungen, welche nach Tate zwischen dem Verhältnifs der Siedepunktserhöhungen durch gleiche Mengen von Gliedern derselben Gruppe und dem Verhältnifs der Aequivalentgewichte der in diesen Salzen enthaltenen Metalle oder Basen oder der ganzen Salze stattfin-

(1) Phil. Mag. [4] XXI, 331; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XI, 351.

Sieden von Salzlösungen.

den, hier nicht eingehen, und verweisen auch bezüglich der Beziehungen, die Er zwischen dem Siedepunkt verdünnter Schwefelsäure und ihrem Gehalt an s. g. Schwefelsäurehydrat findet, auf die Abhandlung.

Magnus (1) hat Untersuchungen mitgetheilt über die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen und gemischten Flüssigkeiten entweichenden Dämpfe. — Er erinnert zunächst an die verschiedenen Behauptungen, welche bezüglich der Temperatur von Dämpfen aus kochenden Salzlösungen ausgesprochen worden sind. Bekanntlich hatte Faraday (2) schon 1822 angegeben, daſs diese Temperatur dieselbe sei, wie die des Dampfes aus reinem Wasser, das unter demselben Druck kocht, wogegen Gay-Lussac (3) bemerkte, daſs die Temperatur des Dampfes einer Flüssigkeit allgemein die der obersten Schichte der letzteren sei; und Faraday selbst hatte dann (4) Gay-Lussac's Behauptung bestätigt, unter Hervorhebung, daſs der experimentale Nachweis derselben mit groſsen Schwierigkeiten verbunden und Ihm nur gelungen sei durch Anwendung eines Siedegefäſses mit doppelten Wänden, das im Innern und zwischen den Wänden dieselbe Salzlösung enthielt, und indem Er das Thermometer vorher bis zu einer höheren Temperatur erwärmte und dann in den Dämpfen abkühlen lieſs. Nach Rudberg's (5) Untersuchungen (1835) wurde fast allgemein angenommen, daſs die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen sich entwickelnden Dämpfe genau gleich der des Dampfes sei, welcher aus reinem, unter demselben Druck kochenden Wasser entweicht; Regnault (6) hatte diese Annahme nicht getheilt, sondern die von Ihm bestätigten Beobachtungen Rudberg's dahin erklärt, daſs ein in den einer siedenden Salzlösung entsteigenden Dampf gebrachtes Thermometer

(1) Pogg. Ann. CXII, 408; Berl. Acad. Ber. 1861, 157; Chem. Centr. 1861, 354; Ann. ch. phys. [3] LXII, 376; Instit. 1861, 334. — (2) Ann. ch. phys. [2] XX, 325. — (3) Daselbst. — (4) Quarterly Journ. of Science, 1823. — (5) Pogg. Ann. XXXIV, 257. — (6) Jahresber. f. 1854, 61.

Sieden von Salzlösungen.

sofort durch verdichtetes Wasser benetzt wird und nun die Temperatur des auf ihm siedenden reinen Wassers zeigen muſs. — Magnus hat die von Gay-Lussac und Faraday gefundenen Resultate im Wesentlichen bestätigt, unter Anwendung der vom Letzteren bereits angedeuteten Vorsichtsmaſsregeln : Verhütung der Condensation von Wasser aus dem Dampf der Salzlösung an dem Thermometer durch vorheriges stärkeres Erhitzen desselben (1) und an den Gefäſswandungen, die auf die Angaben des Thermometers von Einfluſs sein können, wie auch Vermeidung höherer Temperatur der letzteren als die des Dampfes. Bei Magnus' Versuchen wurde dies durch Anwendung eines doppeltwandigen metallenen Siedegefäſses erreicht, von solcher Construction, daſs der Dampf aus einer Salzlösung einen, zur Aufnahme des vorher stärker erwärmten Thermometers dienenden und selbst vorher stärker erwärmten Raum (A) durchströmte, welcher seinerseits von Dämpfen derselben Lösung ganz umgeben war. Magnus fand auf diese Art die Temperatur t der Dämpfe aus Salzlösungen stets höher als die des reinen Wassers, steigend mit der Siedetemperatur T der Salzlösungen selbst, doch immer kleiner als die letztere; so z. B. (Δ ist $= T - t$) für Lösungen von

Chlorcalcium			salpeters. Kali			salpeters. Natron		
T	t	Δ	T	t	Δ	T	t	Δ
107,0°	105,25°	1,75°	106,0°	104,2°	1,8°	107,6°	106.2°	1,4°
107,5	105.5	2,0	107,5	105,0	2,5	108.0	106,2	1,8
108,0	105.8	2,2	109,0	106.2	2,8	109.0	106,4	2,6
109.2	106.5	2,7	110,0	106.8	3,2	110,0	106,9	3,1
110,0	107,0	3,0	111,0	107,1	3,9	111,0	107,1	3,9
111,0	107,6	3,4	112,0	107,8	4,2	112.0	107.4	4,6
112.0	108,1	3,9	113,0	108,2	4.8	113,0	107,8	5.2
113,0	108,8	4,2	114,0	108,9	5,1	114.0	108,0	6,0
114,0	110,0	4,0	115,0	109.5	5,5	115,0	108.3	6,7
115,0	110,9	4,1	116,0	110.0	6,0	116,0	108,7	7,3
116,0	111,2	4,8	117,0	111,0	6,0	117,0	109,1	7,9
						118,0	109,5	8,5

(1) Daſs sich die Condensation von Wasser an dem in den Dampf gebrachten Thermometer durch vorgängiges Erhitzen des letzteren zu

Sieden von Salzlösungen.

Die hier gefundenen Zahlen sind nicht absolut gültige, sondern ergeben sich bei Wiederholung der Versuche etwas verschieden; die Werthe für *t* müssen sich verschieden ergeben je nach der Temperatur der den Raum *A* umgebenden Dämpfe, welche ihrerseits durch die Berührung mit den äufseren Gefäfswandungen immer Abkühlung erleiden. Wenn auch Magnus' Versuche nicht darthun, dafs die aus siedenden Salzlösungen sich entwickelnden Dämpfe die gleiche Temperatur haben, wie die siedende Flüssigkeit (und diesen Nachweis experimental zu geben betrachtet Magnus, wegen der bei Anstellung der Versuche unvermeidlichen störenden Einflüsse, als kaum möglich), so setzen sie doch aufser Zweifel, dafs diese Temperatur die von 100° übersteigt und mit dem Siedepunkt der Flüssigkeit steigt. — Mittelst desselben Apparates fand Magnus seine frühere Beobachtung (1) bestätigt, dafs der Dampf, welchen mit Terpentinöl überlagertes Wasser beim Kochen entwickelt, unter 100° warm ist (er fand jetzt 97°). Die Bestimmung der Temperatur des Dampfes, welcher sich bei dem Kochen von mit Wasser überschichtetem Schwefelkohlenstoff entwickelt, mittelst dieses Apparates gelang nicht wegen der Leichtentzündlichkeit des hier frei entweichenden Dampfes; Versuche in Destillationsgefäfsen von Glas bestätigten aber auch, dafs ein erwärmt in diesen Dampf gebrachtes Thermometer eine Temperatur annimmt, die um einige Grade niedriger als der Kochpunkt der Flüssigkeit ist (Magnus

einer Temperatur, die noch über dem Kochpunkt der Salzlösung liegt, vermeiden läfst, fand auch Rüdorff in Magnus' Laboratorium. Dafs das gleichfalls von Rüdorff versuchte Verfahren, das Thermometer erst in die kochende Salzlösung selbst und dann in den Dampf zu bringen, die Temperatur des Dampfes richtig zu bestimmen nicht geeignet sei, liefs sich aus der bereits von Faraday und Gay-Lussac angegebenen Thatsache voraussehen, dafs Wasserdampf von 100° eine Salzlösung bis zu höherer Temperatur — dem Kochpunkt der resultirenden Lösung — zu erwärmen vermag. — (1) Pogg. Ann. XXXVIII, 481.

fand das Kochen des Schwefelkohlenstoffs, auch bei Abwesenheit von Wasser und hinein gebrachtem Platinblech, sehr unregelmäfsig, manchmal erst bei 56° erfolgend; mit der Temperatur der kochenden Flüssigkeit schwankt auch die des Dampfes).

Löslichkeit von Salzen in wässerigem Weingeist.

H. Schiff (1) hat — als Vorarbeit dafür, wie aus der bei Zusatz von Weingeist zu einer wässerigen Lösung mehrerer Salze erfolgenden Ausscheidung von Salz darauf geschlossen werden könne, welche Salze in der wässerigen Lösung anzunehmen seien — zunächst das Lösungsvermögen des wässerigen Weingeists von verschiedener Verdünnung (*P* giebt den Gehalt desselben an wasserfreiem Alkohol nach Gewichtsprocenten an) für mehrere Salze untersucht und mit dem des reinen Wassers verglichen, auch einige Versuche mit wässerigem Holzgeist angestellt. In 100 Th. bei 15° gesättigter Lösung sind nach seinen Versuchen (2) folgende Mengen Salz von der angegebenen Zusammensetzung enthalten :

	Weingeist								Holzgeist
P :	0	10	20	30	40	50	60	80	40
KCl*)	24,6	19.8	14,7	10,7	7,7	5,0	2,8	0,45	9,2
NaCl	26,4	22,2	18.4	14,9	11,7	8,9	5,6	1,2	13,0
BaCl + 2 HO	30,25	23,7	18.0	12,8	9,3	—	3.4	0.5	—
KO, NO_5	20,5	13,2	8,5	5,6	4,3	2,8	1,7	0,4	—
NaO, NO_5	45.9	39.5	32,8	26,2	20,5	—	10,2	2,7	24,4
KO, SO_3	10,4	3,9	1,46	0,55	0,21	—	—	—	—
NaO, SO_3 + 10 HO	25.6	14,35	5,6	—	1,3	—	—	—	—
MgO, SO_3 + 7 HO	50,8	39.3	21,3	—	1,62	—	—	—	—
ZnO, SO_3 + 7 HO	54,5	51,1	39	—	3,48	—	—	—	—
MnO, SO_3 + 5 HO	56,25	51,4	—	—	—	2,0	0,66	—	—
FeO, SO_3 + 7 HO	37,2	—	—	—	0,3	—	—	—	—
CuO, SO_3 + 5 HO	27,2	13,3	3,1	—	0,25	—	—	—	—

*) für 8,5 procentigen Weingeist : 20,4; für 17,4 procentigen : 16.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 362; im Ausz. Zeitschr. analyt. Chem. I, 54 u. 65. — (2) Zur Bestimmung der Menge gelöster Substanz füllt Schiff einen mit Quarzsand bis zu ²/₃ angefüllten Platintiegel bis zum Niveau des Sandes mit der Lösung, wo nun rasch auf einem Drahtnetz über freiem Feuer eingedampft werden kann.

Löslichkeit von Salzen in wässerigem Weingeist.

Schiff vergleicht die Resultate seiner Versuche mit einigen früheren Angaben, und erörtert im Allgemeinen die Aufgabe, wieviel Weingeist einer wässerigen Lösung von bekannter Zusammensetzung zur Ausscheidung einer bestimmten Salzmenge zuzusetzen ist, oder welche Salzmenge durch Zusatz einer bekannten Menge Weingeist ausgefällt wird; ferner noch, welche Regelmäſsigkeiten sich bezüglich der Abnahme der Löslichkeit von Salzen bei steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels zeigen (für KCl und BaCl + 2 HO, und ebenso für NaCl und NaO, NO_5, stehen die für denselben wässerigen Weingeist geltenden Löslichkeitszahlen der obigen Tabelle in constantem Verhältniſs); und endlich, wie die mit Weingeist versetzten Salzlösungen als aus einer gesättigten wässerigen Lösung und einer gesättigten Lösung in verdünntem Weingeist bestehend zu betrachten seien; wir verweisen hierüber auf die Abhandlung. — Wird Manganvitriol in 15- bis 50procentigem Weingeist gelöst, so scheidet sich die Flüssigkeit in eine untere Schichte von geringerem (etwa 12 bis 14 pC. betragendem) Alkohol- und gröſserem (47 bis 49 pC.) Salzgehalt und eine obere von gröſserem (50 bis 55 pC. betragendem) Alkohol- und geringem (1,3 bis 2,2 pC.) Salzgehalt (bei 15 bis 50procentigem Weingeist geht die Trennung der Schichten bei mittlerer Temperatur, bei 13 o. 14- und bei 60procentigem erst beim Erwärmen vor sich); das Volumverhältniſs der Schichten ist je nach der Verdünnung des angewendeten Weingeists verschieden (100 Vol. 20procent. Weingeists lassen bei der Sättigung mit Manganvitriol 16 Vol., 100 Vol. 40procent. Weingeists 66 Vol. sich als obere Schichte abscheiden).

Unorganische Chemie.

S. de Luca (1) empfiehlt das von Deville und Debray (2) mitgetheilte Verfahren der Darstellung des Sauerstoffgases aus Schwefelsäure. Die dampfförmige Säure wird zur Zerlegung durch ein rothglühendes mit Bimssteinstückchen gefülltes Porcellanrohr geleitet. Bei Operationen im Kleinen kann man sich zum Erhitzen der Säure eines theilweise mit Bimssteinstückchen gefüllten Glasretörtchens bedienen, während bei der Darstellung des Gases im Grofsen dazu Platingefäfse angewendet werden müssen. Luca erhielt bei einer Operation aus 55 Grm. concentrirter Schwefelsäure beiläufig 6 Liter Sauerstoffgas.

Sauerstoff.

Frankland (3) hat Untersuchungen veröffentlicht über den Einflufs, welchen die Veränderungen des atmosphärischen Drucks auf die Verbrennungserscheinungen äufsern. — Er giebt zunächst eine einleitende Uebersicht der hauptsächlichsten, bis jetzt über diesen Gegenstand

Verbrennung, Flamme.

(1) Compt. rend. LIII, 156; Instit. 1861, 252; im Ausz. Dingl. pol. J. CLXII, 120; Chem. Centr. 1860, 53. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1860, 53. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XI, 137, 366; Pogg. Ann. CV, 296; im kurzen Ausz. Rép. chim. pure IV, 87; allein über Verbrennung im luftverd. Raume Chem. News III, 362; Pharm. J. Trans. [2] III, 24; Phil. Mag. XXII, 549; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 375; Dingl. pol. J. CLXI, 100.

Verbrennung, Flamme.

bekannt gewordenen Abhandlungen von Davy (1), Triger (2) und Mitchell (3), aus welchen als Hauptresultat sich zu ergeben scheint, dafs der Verbrennungsprocefs durch Verdünnung der Luft geschwächt, durch Verdichtung dagegen beschleunigt wird. Frankland hatte schon früher (4) gefunden, dafs dieselben Kerzen in gleicher Zeit ebensoviel Fett auf dem Gipfel des Montblanc als in dem Thal von Chamounix verbrannten. Aus diesen wie aus weiteren, bei der Verbrennung von Kerzen, Leuchtgas u. s. w. in künstlich verdünnter Luft gemachten Beobachtungen ergiebt sich das Resultat, dafs der Gang der Verbrennung von Kerzen und anderen ähnlichen Brennstoffen, deren Flammen auf der Verflüchtigung und Erglühung brennbarer Theile in Berührung mit atmosphärischer Luft beruhen, nicht wahrnehmbar durch den Druck des die Verbrennung unterhaltenden Mediums geändert wird. Bei s. g. Zeitzündruthen, welche in einem Eisencylinder, dessen Verbindung mit einer Luftpumpe eine beliebige Verdünnung der darin enthaltenen Luft erlaubte, verbrannt wurden, gestalteten sich die Resultate anders. Die Schnelligkeit der Verbrennung solcher Substanzen, welche in ihrer Mischung hinreichend Sauerstoff enthalten, um ihre Verbrennung zu unterhalten, ohne dafs Luft zutritt, hängt ab von der Schnelligkeit des Schmelzens der entzündlichen Mischung, welche Schnelligkeit verringert wird durch ein rascheres Entfernen der erhitzten Gase von der Oberfläche der Mischung. Deshalb ist der Gang der Verbrennung von Substanzen dieser Art abhängig von dem Druck des Mediums, in welchem sie verbrannt werden. Bei Zeitzündern sind die Zunahmen der Verbrennnungszeit proportional den Abnahmen im Druck des umgebenden Mediums. Frankland theilt nun weitere Versuche mit über den Einflufs des atmosphärischen Druckes auf das Licht

(1) Phil. Trans. 1817, 64, 65, 75. — (2) Ann. ch. phys. [3] III, 284. — (3) Lond. R. Soc. Proc. VII, 716. — (4) Jahresber. f. 1859, 55.

Verbrennung, Flamme.

der Verbrennung. Die Kerzen brannten auf dem Montblanc mit äufserst schwachem Lichte, und weitere Versuche mit gewöhnlichem, wie naphtalinisirtem Leuchtgas, das fast die doppelte Leuchtkraft des gewöhnlichen besafs, unter Umständen, welche es ermöglichten durch photometrische Messungen (bezüglich der Apparate und Versuchsreihen verweisen wir auf die Abhandlung) die Gröfse dieses Helligkeitsverlustes zu bestimmen, zeigten, dafs die Leuchtkraft der gewöhnlichen Flammen von dem Druck des sie unterhaltenden Mediums abhängt und dafs die Verdünnung der Luft vom atmosphärischen Druck abwärts eine gleichförmige Lichtverminderung hervorbringt, bis der Druck etwa auf 14 Zoll engl. gesunken ist, unterhalb welcher Grenze die Leuchtkraft in einem weniger raschen Gange abnimmt; zwischen den bezeichneten Grenzen verliert eine Flamme, deren Leuchtkraft bei 30 Zoll engl. gleich 100° gesetzt wird, für jede Druckverminderung von 1 Zoll engl. Quecksilber, annähernd 5,1 pC. der Helligkeit, bis herab zu 14 Zoll engl. Bei vermehrtem Druck nahm die Leuchtkraft einer mit Amylalkohol gespeisten Flamme bis zu 2 Atmosphären ebenfalls proportional dem Druck zu, darüber hinaus war die Lichtzunahme eine raschere. Die Flamme setzte indessen dabei Rufs ab, eine Erscheinung, die bei anderen Flammen, welche unter niederem Druck eine mefsbare Leuchtkraft besafsen, schon bei geringer Erhöhung des Drucks über den der Atmosphäre eintritt. Flammen, welche kaum leuchten, z. B. eine rein blau brennende Alkoholflamme, werden unter einem Druck von mehreren Atmosphären, durch in Folge dieser Zusammendrückung bewirkte Ausscheidung von Kohlentheilchen stark leuchtend.

Frankland versucht nun weiter die Ursachen dieser Helligkeitsveränderungen zu erklären. Zunächst beweist Er durch die Analyse der Gasgemenge, welche eine Wallrathkerze lieferte, die erst unter dem atmosphärischen Druck und dann unter dem Druck von nur 8 Zoll

Verbrennung, Flamme. engl. Quecksilber brannte, dafs die Lichtschwächung in verdünnten Atmosphären nicht von irgend einer unvollkommenen Verbrennung herrührt. Zusammengenommen mit den bei der Verbrennung in verdichteter Luft gemachten Erfahrungen ergiebt sich aus dem Gesagten, dafs Zusammendrückung der Luft die Verbrennung gasiger Stoffe weniger vollkommen macht, und dafs, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Verbrennung einer Flamme desto vollkommener ist, je verdünnter die Atmosphäre ist in welcher sie brennt. Frankland erörtert weiter, dafs Schwankungen der Leuchtkraft der Flamme bei verschiedenem Druck auch nicht in einem etwaigen Temperaturunterschiede der Flamme gesucht werden können, und bestätigt den schon von Davy ausgesprochenen Satz, dafs Verdünnung und Verdichtung, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, keinen bedeutenden Einflufs auf die Hitze der Flamme ausüben. Frankland kommt dann zu dem Schlufs, dafs die Folgen der Druckverminderung, nämlich die erhöhte Beweglichkeit der Gase und das vergröfserte Volum der Flamme, hinreichten, um die aus Druckveränderungen des unterhaltenden Mediums entspringenden Helligkeitsveränderungen zu erklären, und dafs diese Veränderungen der Leuchtkraft hauptsächlich, wenn nicht gänzlich, abhingen von dem leichten Zutritt oder comparativen Abschlufs des atmosphärischen Sauerstoffs in Bezug auf das Innere der Flamme.

Bezüglich einer Untersuchung von Kersten (1) über die Natur des Leuchtens der Flamme müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Der Hauptzweck der angestellten Versuche war, zu zeigen, dafs in der Flamme nicht, wie meist angenommen wird, der Wasserstoff eher als der ausgeschiedene und leuchtende Kohlenstoff verbrennt, sondern umgekehrt. Kersten hat aufserdem einige Beobach-

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 290.

Verbrennung, Flamme.

tungen über das Leuchten von Flammen durch hineingebrachte Chlormetalle mitgetheilt. Durch Einbringen von Eisenchlorür, Kupferchlorür, Palladium- und Goldchlorid in die Flamme der Bunsen'schen Lampe kann man diese leuchtend machen, dagegen gelingt es nicht mit den Chloriden der flüchtigen Metalle (ZnCl, $SbCl_3$, HgCl u. s. w.) und denen der Alkalien und Erden. Ob das Leuchten bloſs von den Metallen herrührt, oder auch mit durch das Chlor bewirkt wird, welches Kohlenstoff frei macht, ist nicht entschieden.

Um anschaulich zu machen, daſs die Leuchtkraft einer Gasflamme hauptsächlich durch beigemengte flüchtige, flüssige Kohlenhydrate, wie Benzol, Cumol, Toluol u. s. w. bedingt wird, hat R. Böttger (1) eine Wasserstoffgaslampe construirt, welche ähnlich wie die Döbereiner'sche Zündmaschine eingerichtet ist. Das aus Zink und Salzsäure entwickelte Wasserstoffgas kann durch beliebige Stellung zweier Hähne bald in unvermischtem Zustande, bald mit Benzoldämpfen imprägnirt, aus einer gemeinschaftlichen Brennmündung ausströmen, und bei Annäherung eines Platinschwammes entzündet werden. Das mit Benzoldämpfen vermischte Wasserstoffgas liefert eine Flamme von ungewöhnlich groſser Lichtintensität. Die Leuchtkraft des gewöhnlichen Leuchtgases wird durch Ueberleiten desselben über Benzol ungemein erhöht, und macht Böttger auf die praktische Verwerthung dieser Thatsache aufmerksam.

Zur Demonstration der dunkelen Flammenzone bedient man sich nach H. Schiff (2) am besten der Weingeistflamme. Als Dochtmaterial verwendet man Asbest; die einzelnen Fasern werden radial ausgebreitet, so daſs man eine obere horizontale Fläche von der ungefähren Gröſse eines Frankenstücks erhält. Schiff giebt das

(1) Jahresber. d. Frankfurter physikal. Vereins 1860-1861, 71; vergl. auch Jahresber. f. 1855, 897; f. 1856, 817 und Handwörterb. d. Chem, 2. Aufl., II, 2. Abth., 870. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 93.

Verhalten an von Holz, Schwefel, Phosphor u. s. w., wenn sie in den dunklen Kern gebracht werden.

Oxydationserscheinungen.

Lenssen (1) hat im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (2) die von Ihm s. g. acidipathischen Oxydationserscheinungen einer näheren Besprechung unterzogen. In der genannten Abhandlung erörtert er zunächst das Verhalten der Uebermangansäure, der Eisenoxydlösung und der Chromsäure als Oxydationsmittel in saurer Lösung; weiter bespricht Er diejenigen Körper, deren bei dem Oxydationsprocefs entstehende Producte einen intermediären Charakter haben, d. h. als Basen und Säuren fungiren, und daher in sauren wie in alkalischen Flüssigkeiten gemessen werden können, und endlich handelt Er von den Oxydationserscheinungen, bei denen aufser den chemischen Affinitäten noch andere physikalische Kräfte (Cohäsion, Wärme, Electricität) einwirken.

Kuhlmann (3) hat weitere Mittheilungen gemacht über die Anwendung des Eisenoxyds als Ueberträger des atmosphärischen Sauerstoffs an brennbare Körper (4), welche Eigenschaft Er zur Oxydation der Rückstände von der Sodabereitung empfiehlt (siehe das Weitere in der techn. Chemie).

Schon früher hatte Schönbein (5) gezeigt, dafs bei der langsamen Oxydation von Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Wismuth oder Kupfer bei Gegenwart von Wasser, nachweisbare Mengen von Wasserstoffhyperoxyd entstehen. Nach neueren Angaben von Schönbein (6) liefert blofses Wasser mit zertheiltem *Zinn*, oder mit flüssigem *Zinnamalgam* und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft noch so lange geschüttelt, keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd. Es bildet sich letzteres aber rasch, wenn man

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 293. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1860, 67; 1859, 655. — (3) Compt. rend. LII, 1169; Instit. 1861, 197; J. pr. Chem. LXXXIV, 126; Dingl. pol. J. CLXII, 46. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1859, 56 u. 57. — (5) Jahresber. f. 1859, 63. — (6) Pogg. Ann. CXII, 445.

Oxydationserscheinungen.

flüssiges Zinnamalgam mit schwefelsäurehaltendem Wasser lebhaft schüttelt. Reines Wasser mit *Wismuthamalgam* und atmosphärischer Luft wenige Minuten zusammengeschüttelt wird wasserstoffhyperoxydhaltig; bei Anwendung von schwefelsäurehaltigem Wasser ist die Wirkung energischer. *Metallisches Eisen* in beliebiger Form lieferte beim Schütteln mit reinem Wasser und atmosphärischer Luft kein Wasserstoffhyperoxyd, wohl aber unter sonst gleichen Umständen das Eisenamalgam (1). Wendet man anstatt des reinen Wassers schwefelsäurehaltiges an, so enthält die abfiltrirte Lösung kein Wasserstoffhyperoxyd. Dasselbe ist nach Schönbein sicher gebildet, aber unmittelbar nach seiner Erzeugung durch das gleichzeitig sich bildende schwefels. Eisenoxydul wieder zerstört worden. Reines Wasser nur kurze Zeit mit *Chromamalgam* (mittelst Kalium- oder Natriumamalgams und einer concentrirten Lösung salzs. Chromoxydes dargestellt) und atmosphärischem Sauerstoff geschüttelt, ergiebt Wasserstoffhyperoxyd; verdünnte Schwefelsäure befördert die Bildung. Reines Wasser, wie Wasser, welches nur Spuren von Kali oder Natron enthält, mit fein zertheiltem *Aluminium* und atmosphärischer Luft einige Zeit geschüttelt, liefert ebenfalls Wasserstoffhyperoxyd. *Nickel* für sich allein angewendet bildet kein Wasserstoffhyperoxyd, wohl aber das Nickelamalgam gerade so bereitet wie das des Eisens; schwefelsäurehaltiges Wasser befördert die Bildung. *Kobaltamalgam* (wie Nickelamalgam bereitet) und *Manganamalgam* (mittelst Chlormangan und Natriumamalgam dargestellt) liefern ebenfalls unter genannten Umständen Flüs-

(1) Schönbein bereitet dasselbe durch Zusammenreiben einer concentrirten Eisenchlorürlösung mit einem aus 1 Theil Natrium und 99 Th. Quecksilber bestehendem Amalgam und darauf folgendem Behandeln des etwas dicklichen Eisenamalgams mit Wasser, bis dies vollkommen rein abläuft.

sigkeiten, welche Wasserstoffhyperoxyd enthalten. Alle diejenigen Metalle, welche in feuchter Luft sich nicht oxydiren, wie z. B. Gold, Silber, Platin, Quecksilber u. s. w. verursachen die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht, gleichgültig ob man sie mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff behandelt (1).

Positiv-activer Sauerstoff. (Antozon.)

Schönbein (2) ist es gelungen, den positiv-activen Sauerstoff, das s. g. *Antozon* $\overset{+}{O}$ im ungebundenen Zustande zu erhalten. Wird nämlich feingepulvertes Baryumhyperoxyd (nach Schönbein BaO + $\overset{+}{O}$) in kaltes Schwefelsäuremonohydrat eingetragen, so entwickelt sich Sauerstoffgas von ozonartigem Geruch, welches Jodkaliumstärkepapier bläut, und von Schönbein und auch Houzeau (3) früher für Ozon gehalten worden war. Dieses Sauerstoffgas enthält Antozon, dessen unterscheidende Eigenschaften Schönbein festgestellt hat. Das durch Einwir-

(1) Schönbein glaubt, dafs alle Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur in feuchtem Sauerstoffgas sich langsam oxydiren, die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd veranlassen, und dafs in Fällen, wo unter den erwähnten Umständen ein metallischer Körper sich oxydirt und dabei dennoch kein Wasserstoffhyperoxyd zum Vorschein kommt, die Bildung des Letzteren aus secundären Ursachen verhindert würde. So wird bei der langsamen Oxydation des Arsens das gebildete Wasserstoffhyperoxyd sofort durch vorhandenes noch nicht oxydirtes Metall wieder zerstört; einige Zeit mit Wasser und Luft geschütteltes Eisenamalgam bildet wohl noch Wasserstoffhyperoxyd, dasselbe wird aber gleichzeitig durch das gebildete Eisenoxyd wieder zersetzt. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 86; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XI, 358. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 286. Auch Houzeau (Ann. ch. phys. [3] LXII, 129) hat Untersuchungen über den aus Baryumhyperoxyd durch Schwefelsäurehydrat bei niedriger Temperatur (unter 75° C.) sich entwickelnden Sauerstoff bekannt gemacht, deren Resultate bereits im Jahresber. f. 1855, 286 der Hauptsache nach mitgetheilt sind. Er hat das erhaltene Gas, wenn auch dem Ozon ähnlich, doch von demselben unterschieden gefunden. In Betreff seiner weiteren Beobachtungen, welche mit den oben mitgetheilten von Schönbein vielfach übereinstimmen, verweisen wir auf die Abhandlung. Vgl. auch S. 97.

Positiv-activer Sauerstoff. (Antozon.)

kung von reinstem Schwefelsäuremonohydrat auf gereinigtes, völlig von salpetrigsaurem Salz freies Baryumhyperoxyd (1) sich entwickelnde Sauerstoffgas riecht ozonähnlich, aber zugleich ekelerregend, feuchtes Jodkaliumstärkepapier wird davon ziemlich rasch gebläut. Läfst man das Gas längere Zeit durch verhältnifsmäfsig sehr wenig Wasser gehen, oder schüttelt man es mit wenig Wasser, so bildet sich Wasserstoffhyperoxyd. In letzterem Falle verschwindet der ozonähnliche Geruch vollständig. Ozon bildet mit Wasser kein Wasserstoffhyperoxyd. Mit einem Gemische verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung getränktes Filtrirpapier, in den aus Baryumhyperoxyd eben sich entbindenden Sauerstoff eingeführt, wird um so rascher gebläut, je stärker der besagte Sauerstoff ozonartig riecht. Ein gleiches Papier in ozonisirtem Sauerstoff aufgehangen, zeigt diese rasche Bläuung nicht und verhält sich darin wie in gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft. Der aus dem Baryumhyperoxyd mit Schwefelsäure erhaltene Sauerstoff ist indessen nur zum kleinsten Theil Antozon (2); mit Wasser bildet er verhältnifsmäfsig nur sehr kleine Mengen Wasserstoffhyperoxyd, welcher Umstand der bei der Reaction stattfindenden sehr starken Erhitzung zuzuschreiben ist, durch welche das Antozon gleichwie das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt wird. Nur ein kleiner Theil des entbundenen Sauerstoffs entgeht hierbei der Umwandlung. Man mufs daher bei der Abscheidung des Antozons, um Erhitzung zu vermeiden, auf einmal nur kleine Mengen gepulverten Baryumhyperoxyds mit verhältnifs-

(1) Erhalten durch Auflösen des gewöhnlichen Hyperoxyds in verdünnter Salzsäure, Vermischen dieser Flüssigkeit mit gelöstem Baryt, Auswaschen des gefällten Hyperoxyds mit Wasser und Trocknen bei mäfsiger Wärme. Auch schon durch wiederholtes Auswaschen des gewöhnlichen Hyperoxyds kann ein taugliches Product erhalten werden. — (2) Houzeau hat in 1 Liter 0,0118 Grm. riechenden Sauerstoff nachgewiesen.

mäſsig groſsen Mengen möglichst kalten Schwefelsäurehydrats in Berührung bringen (1). Schönbein, weitere Mittheilungen über das electromotorische Verhalten der beiden thätigen Sauerstoffarten vorbehaltend, giebt einstweilen an, daſs wie das Ozon so auch Antozon das Platin negativ polarisire, letzteres jedoch gegen Ozon sich positiv verhalte. Er hält es auſserdem für wahrscheinlich, daſs freies Antozon mit freiem Ozon sich zu gewöhnlichem Sauerstoff ausgleichen und die Gase dadurch ihren Geruch verlieren werden. Schönbein hält den Einwendungen Weltzien's (2) gegenüber seine Ansichten über die chemische Polarisation des Sauerstoffs aufrecht.

Daſs Schönbein im Wölsendorfer Fluſsspath Antozon nachgewiesen, ist schon früher (3) mitgetheilt worden. Nach einem vorläufigen Versuche enthält er $^1/_{5000}$ seines Gewichts freies Antozon eingeschlossen, oder 5 Grm. des Spaths sind im Stande, mit Wasser zerrieben 2,125 Mgr. Wasserstoffhyperoxyd zu erzeugen.

Ozon. Schönbein (4) hat gezeigt, daſs, wie durch Bittermandelöl (5), Sauerstoff auch unter dem doppelten Einflusse des Aldehyds und des Sonnenlichtes ozonisirt wird und hiervon auch die Oxydation des Aldehyds bedingt ist.

Im Anschluſs an ihre früheren Mittheilungen (6) haben

(1) Um die Erhitzung zu vermeiden, hat Schönbein die Schwefelsäure durch festes saures schwefels. Kali ersetzt. Das Verfahren ist indessen wegen der zu langsamen Entwickelung des Sauerstoffs aus dem Gemenge unpractisch. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1860, 57. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1860, 58. Den dort gegebenen Citaten ist hier noch beizufügen : J. pr. Chem. LXXXIII, 95. — (4) J. pr. Chem. LXXXIV, 406; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XIII, 68. — (5) Jahresber. f. 1857, 81; f. 1858, 55. Böttger (Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 665) machte auf den Nebel aufmerksam, welcher jedesmal das bei der Electrolyse des Wassers mittelst einer kräftig wirkenden voltaischen Batterie sich ansammelnde Knallgas erfülle ; derselbe Nebel (wie Böttger meint vielleicht Ozon) erfülle auch jedesmal das Sauerstoffgas in dem mit Wasser gefüllten Aufsaugegefäſs bei der Bereitung jenes aus chlors. Kali. — (6) Vergl. Jahresber. f. 1857, 78; f. 1859, 64; f. 1860, 59.

Ozon.

Th. Andrews und P. G. Tait (1) weitere Untersuchungen über die volumetrischen Relationen des Ozons und die Wirkung electrischer Entladungen auf Sauerstoff und andere Gase bekannt gemacht. Der Apparat, in welchem sie den Sauerstoff (oder andere Gase) der längere Zeit hindurch andauernden Einwirkung electrischer Funken oder stiller Entladungen aussetzten, bestand aus einer weiten Glasröhre, die zwei an den gegenüberstehenden Seiten eingeschmolzene Platindrähte enthielt und in einem heberförmig zurückgebogenen Haarröhrchen endete. Die mit einer in Millimeter getheilten Scale versehenen Schenkel dieses Heberröhrchens waren mit Schwefelsäuremonohydrat gefüllt, welches das Gas absperrte und durch seine Niveauveränderungen die Volumveränderungen desselben scharf bestimmte. Ein zweites, dem beschriebenen gleiches und mit trockener Luft gefülltes Gefäfs wurde gleichzeitig benutzt, um für die Veränderungen des Drucks und der Temperatur während der Zwischenzeit zweier Beobachtungen die nöthigen Berichtigungen zu machen. Die Gasbehälter beider Gefäfse wurden in ein grofses mit Wasser gefülltes Calorimeter eingetaucht, um sie auf einer constanten Temperatur zu erhalten. Wir geben im Folgenden kurz die von Andrews und Tait erhaltenen Resultate. Wenn stille Entladungen durch reinen und trockenen Sauerstoff gehen, findet zuerst rasche, dann langsam fortschreitende Zusammenziehung statt, bis sie eine gewisse Grenze erreicht, die bei einem der Versuche $^1/_{12}$ des ursprünglichen Volums betrug. Leitet man durch das so zusammengezogene Gas einige electrische Funken, so dehnt es sich um etwa drei Viertel der früheren Zusammenziehung wieder aus, erlangt aber nie sein ursprüngliches Volum wieder. Unter Einwirkung von electrischen Funken zieht sich reiner,

(1) Phil. Trans. f. 1860, 113; Pogg. Ann. CXII, 249; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXII, 101; N. Arch. ph. nat. XI, 158; Rép. chim. pure III, 209; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 344.

Ozon. trockener Sauerstoff zusammen, doch viel weniger als durch stille Entladungen, er wird nur auf das Volum gebracht, wie wenn Funken durch ihn geleitet werden nachdem er zuvor durch die stille Entladung zusammengezogen ist. Der auf irgend eine der genannten Weisen zusammengezogene Sauerstoff dehnt sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 100° schneller wieder aus, erhält sein ursprüngliches Volum wieder und verliert alle Ozonreactionen durch eine Temperaturerhöhung auf 270°. Bringt man Quecksilber in durch stille Entladungen zusammengezogenen Sauerstoff, so verliert es sogleich seine Beweglichkeit und überzieht das Innere der Röhre zuerst mit einem Spiegel, dann verwandelt es sich in eine schwarze halbpulverförmige Masse. Nach einigen Stunden verschwinden die Ozonreactionen des Gases. Silber wirkt ähnlich, aber schneller wie Quecksilber. Eine Volumverminderung tritt bei diesen Versuchen nicht ein, das Gas dehnt sich sogar langsam aus und es stellte sich beim Quecksilber das ursprüngliche Volum bis auf $^{3}/_{4}$ bis $^{5}/_{6}$, beim Silber bis auf $^{3}/_{4}$ der Zusammenziehung wieder her. Bringt man Jod in zusammengezogenen Sauerstoff, so wird jenes unter Bildung einer graulichgelben Verbindung angegriffen, die Ozonreactionen des Gases verschwinden und man beobachtet eine Volumverminderung, die indessen nicht $^{1}/_{50}$ der ursprünglichen Zusammenziehung beträgt. Aus Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden, dessen Gewichtsmenge wurde durch Analyse bestimmt und das daraus hergeleitete Gewicht des Sauerstoffs verglichen mit dem, welches sich aus der bei der Bildung des Ozons stattgefundenen volumetrischen Veränderung berechnen liefs. Andrews und Tait leiten aus ihren Versuchen die Zahl 60 für die Dichtigkeit des Ozons verglichen mit der des Sauerstoffs ab, mit anderen Worten : das Ozon mufs etwa 6mal leichter als Lithium sein. Ein gegebenes Volum von trockenem Sauerstoff kann selbst durch stille Entladungen nur zu $^{1}/_{12}$ in Ozon umgewandelt werden, wird letzteres aber in dem

Ozon.

Mafs als es sich bildet entfernt, so kann die Umwandlung bis ins Unendliche getrieben werden. Ozon, erhalten durch Electrolyse, gab den beschriebenen ähnliche Resultate. Die Verf. fanden, dafs Ozon bei gewöhnlichem Druck in der durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erzeugten Kälte nicht verdichtet wird. — Die Verf. haben auch andere Gase der Einwirkung electrischer Funken, wie stiller Entladungen ausgesetzt. (1) *Wasserstoff* und *Stickstoff* ändern ihr Volum dabei nicht; *Kohlensäure, Cyangas, Stickoxydul* und *Stickoxyd* werden zersetzt. *Kohlenoxydgas* unterliegt einer ähnlichen Ausdehnung wie der Sauersoff, der positive Platindraht bedeckt sich dabei mit einem zusammenhängenden broncefarbenen Absatz. Leitet man durch das durch stille Entladungen zusammengezogene Gas einen Funken, so wird die Zusammenziehung wie beim Sauerstoff wieder gröfstentheils aufgehoben. Durch lang anhaltende Einwirkung der Electricität gelang es, das Gas bis auf $^1/_8$ seines Volums zusammenzuziehen; das rückständige Gas bestand aus Kohlensäure, Sauerstoff und unzersetztem Kohlenoxyd. Atmosphärische Luft erleidet ebenfalls eine Zusammenziehung, wobei sich Ozon und höhere Oxyde des Stickstoffs bilden. Andrews und Tait sprechen schliefslich die Ansicht aus, dafs das Ozon kein allotropischer Zustand des Sauerstoffs und letzterer kein einfaches sondern ein zusammengesetztes Gas sei, wiewohl es ihnen nicht gelungen, einen der vorausgesetzten Bestandtheile desselben zu isoliren.

Marignac (2) verwirft die Schlüsse, welche Andrews und Tait aus ihren Versuchen gezogen haben. Nach ihm ergeben diese das Resultat, dafs Ozon eine allotropische Modification des Sauerstoffs sei, dessen gröfsere Dichtigkeit im Vergleich mit dem letzteren Gas indefs noch völlig unbekannt wäre. Wie Phosphor in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff die Bildung von Ozon be-

(1) Vgl. die vorläufigen Angaben im Jahresber. f. 1860, 31. — (2) N. Arch. ph. nat. XII, 155.

Ozon. wirke, so veranlasse die Gegenwart von Metallen, Jod, Jodkalium wie überhaupt der das Ozon zerstörenden Agentien die Rückbildung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff, aber gleichzeitig verbinde sich ein Theil dieses Elements mit jenen Körpern und das ursprüngliche Volum des Gases werde dadurch geringer. Das Verhältnifs zwischen der in Verbindung tretenden Menge Ozon und derjenigen, welche in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt werde, scheine bei verschiedenen Klassen von Körpern zu wechseln, es sei gröfser bei der Einwirkung von Jod, als bei der von Metallen.

In einer kurzen Abhandlung über Ozon und Ozonbildung spricht H. Reinsch (1) schliefslich die Ueberzeugung aus : dafs alle Eigenschaften, welche man bisher an dem allotropischen Sauerstoff oder sogenannten Ozon bemerkt hat, in dem Gehalte des Gases an Wasserstoffsuperoxyd, sei es nun reiner Sauerstoff oder atmosphärische Luft, zu suchen sei.

T. S. Hunt (2) glaubt annehmen zu müssen, dafs der Geruch und die meisten Eigenschaften, welche man dem Ozon zuschreibe, der salpetrigen Säure zukämen, welche durch Zerlegung von atmosphärischer Luft in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff im Entstehungszustande frei werde. — Ueber den Ozongehalt der atmosphärischen Luft in den verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedenem Barometerstand, Temperatur- und Witterungsverhältnissen u. s. w., wie über den Nachweis desselben in der Luft hat Moffat (3) Beobachtungen bekannt gemacht. — Silvestri (4) hat Beobachtungen über die Wirkung der atmosphärischen Luft auf die ozonometrischen Papiere von Schönbein (Jodstärkekleisterpapier) und Houzeau (Papier mit rother Lackmustinctur gefärbt und in Jodkaliumlösung getränkt) angestellt.

(1) N. Jahrb. Pharm. XV, 273. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXII, 109; Phil. Mag. [4] XXII, 248; Chem. News IV, 198. — (3) Chem. News IV, 166. — (4) Compt. rend. LIII, 247; Instit. 1861, 269.

Gorup-Besanez (1) hat ein einfaches Verfahren mitgetheilt, um vergilbte Drucke, Holzschnitte und Kupferstiche durch die Einwirkung von Ozon zu reinigen.

Wasserstoff. Wasser.

Wittstein (2) hat Untersuchungen über die Farbe des Wassers bekannt gemacht, deren Resultate im Folgenden enthalten sind. Das reine Wasser ist nicht farblos, sondern blau (3). Die mineralischen Stoffe, welche ein Wasser enthält, verändern dessen Farbe nicht; die verschiedenen Farben, welche die Gewässer in der Natur zeigen, rühren von aufgelösten organischen Materien her. Diese organische Materie befindet sich durch Hülfe von Alkali aufgelöst, ist in Masse tiefbraunschwarz, in verdünnter Lösung gelb bis braun und gehört zu den s. g. Humussäuren, ihre Quantität hängt lediglich von der Quantität des vorhandenen Alkalis ab. Je weniger organische Substanz das Wasser enthält, um so weniger weicht seine Farbe von der blauen ab; mit der Zunahme der organischen Substanz geht die blaue Farbe allmählig in die grüne und aus dieser in die gelbe bis braune über. Während ein jedes Wasser die Humussäure stets reichlich vorfindet, ist das Alkali in sehr ungleichem Grade vertheilt; die an freiem Alkali ärmsten Wässer nähern sich daher auch am meisten der blauen Farbe, und erst mit der Zunahme des Alkalis, resp. mit der dadurch bewirkten Zunahme an aufgelöster Humussäure, nimmt das Wasser eine grüne, gelbe bis braune Farbe an. Man kann daher sagen, dafs die Natur des von dem Wasser berührten Gesteines einzig und allein mafsgebend für die Farbe des Wassers ist. Periodische Aenderungen in der Farbe eines und desselben Wassers sind nicht Folge eines wechselnden Gehaltes an organischer Substanz, sondern rühren von atmosphärischen Einflüssen (bewölktem Himmel u. s. w.) her.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 232; Phil. Mag. [4] XXII, 57; Sill. Am. J. [2] XXXII, 257. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 342; Mittheil. der Resultate Chem. Centr. 1861, 785; Dingl. pol. J. CLXII, 120. — (3) Vergl. Bunsen, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1236.

Als allgemeine Regel gilt, dafs ein Wasser um so weicher ist, je mehr es sich der braunen, und um so härter, je mehr es sich der blauen Farbe nähert; die Ursache liegt aber nicht in einem gröfseren oder geringeren Gehalte an organischer Substanz, sondern in einem gröfseren oder geringeren Gehalte an Alkali, von welchem erst wieder der Gehalt an organischer Substanz abhängt.

A. Bigelow (1) hat Beobachtungen über die beim Gefrieren des Wassers statthabenden Vorgänge mitgetheilt, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen; ebenso bezüglich J. Thomson's (2) weiterer Bemerkungen über das Zusammenfrieren von Eisstücken bei 0°.

Wasserstoffhyperoxyd.

Brodie (3) hatte in einer früheren Mittheilung erörtert, dafs bei der Desoxydation gewisser Metalloxyde (von welchen die Desoxydation von Silberoxyd als typisch betrachtet werden kann) durch Wasserstoffhyperoxyd die Zerlegung von einem einfachen und normalen chemischen Charakter sei; dafs das Element Sauerstoff nach einem Moleculargesetz gebildet werde, identisch mit dem, nach welchem Verbindungen gebildet werden; und dafs die wechselseitige Zersetzung der zwei Oxyde bestimmt werde durch die Zusammenlagerung der in verschieden polarem Zustande befindlichen Sauerstoffpartikel, übereinstimmend mit der Formel $Ag_2Θ + H_2Θ_2 = Ag_2 + H_2Θ + Θ_2$. Die Zersetzung entspricht indessen niemals völlig dieser früher gegebenen Formel. Brodie (4) schreibt diesen Mangel in Uebereinstimmung dem störenden Einflufs des während der Zerlegung abgeschiedenen festen Metalls zu, und hat daher jetzt die Zersetzung gewisser in Lösung befindlicher sauerstoffhaltiger Körper durch Wasserstoffhyperoxyd untersucht, wobei die störenden, bei der Zer-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXII, 205. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 198; Phil. Mag. [4] XIII, 407; vgl. Jahresber. f. 1860, 61. — (3) Jahresber. f. 1850, 249, 297; vgl. auch Jahresber. f. 1854, 298. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XI, 442.

setzung fester Oxyde eingreifenden und die Einfachheit der Reaction verhüllenden Ursachen, nicht vorhanden sind. Brodie hat untersucht die Einwirkung: 1) von Wasserstoffhyperoxyd auf gelöste Uebermangansäure; 2) von Baryumhyperoxyd auf eine alkalische Lösung von Kaliumeisencyanid; 3) von Baryumhyperoxyd auf eine alkalische Lösung von unterchlorigs. Baryt; 4) von Wasserstoffhyperoxyd auf überschüssige Chromsäure; 5) von überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd auf Chromsäure. Die stattfindenden Zersetzungen sind durch folgende Formeln ausgedrückt:

Wasserstoffhyperoxyd.

1) $Mn_4\Theta_7 + 5\,H_2\Theta_2 = 2\,Mn_2\Theta + 5\,H_2\Theta + 5\,\Theta_2$;
2) $2\,K_3Fe_2Cy_6 + 2\,KH\Theta + Ba_2\Theta_2 = 2\,K_4Fe_2Cy_6 + 2\,BaH\Theta + \Theta_2$;
3) $BaCl\Theta + Ba_2\Theta_2 + H_2\Theta = BaCl + 2\,BaH\Theta + \Theta_2$;
4) $2\,Cr_2\Theta_3 + 3\,H_2\Theta_2 = Cr_4\Theta_3 + 3\,H_2\Theta + 3\,\Theta_2$;
5) $2\,Cr_2\Theta_3 + 6\,H_2\Theta_2 = Cr_4\Theta_3 + 6\,H_2\Theta + \Theta_2$.

In dem Intervall zwischen diesen letzten Reactionen schwankt das Verhältnifs des Sauerstoffverlustes des Hyperoxyds zu dem der Chromsäure zwischen den Grenzen 1 und 2, und zwar nach einem bestimmten Gesetz, proportional den Mengen der angewandten Substanzen. Die alkalischen Hyperoxyde, welche diese Reductionserscheinungen hervorbringen, können unter anderen Bedingungen als mächtige Oxydationsmittel auftreten; so kann Kaliumeisencyanür durch Wasserstoffhyperoxyd zu Kaliumeisencyanid, Manganoxydhydrat durch Baryumhyperoxyd zu Manganhyperoxyd oxydirt werden. Brodie hat die Bedingungen festzustellen gesucht unter welchen die Zersetzung von Salzsäure durch Baryumhyperoxyd nach der Formel $4\,HCl + Ba_2\Theta_2 = 2\,BaCl + 2\,H\Theta_2 + Cl_2$ oder $2\,HCl + Ba_2\Theta_2 = 2\,BaCl + H_2\Theta_2$ statthat und gefunden, dafs beim Kochen von concentrirter Salzsäure mit Baryumhyperoxyd ausschliefslich Chlor, bei Anwendung verdünnter Lösung Sauerstoff entwickelt wird, für jeden Zwischengrad von Verdünnung treten Chlor und Sauerstoff zusammen in constantem Verhältnifs aus. Brodie glaubt somit er-

wiesen, dafs die Annahme verschiedenartigen Sauerstoffs (beziehungsweise negativen und positiven) in den verschiedenen Klassen von Hyperoxyden unstatthaft sei; der Sauerstoff im Manganhyperoxyd wie der im Baryumhyperoxyd sei derselbe, da man mit ihm dieselben Effecte erzielen könne. Die Eigenthümlichkeiten der Reactionen des Sauerstoffs der alkalischen Hyperoxyde seien ebenfalls nicht der Art, dafs es zu ihrer Erklärung einer speciellen Hypothese bedürfe, denn in keinem Falle sei das Vereinigungsbestreben der Atome für jede chemische Substanz ebenso constant wie das Atomgewicht, sondern es sei vielmehr wechselnd, je nach den physikalischen Bedingungen, in denen die Atome sich befänden und den chemischen Substanzen, mit welchen sie zusammenträfen.

Kohlenstoff.

R. Pauli (1) hat Mittheilungen über die Bildung von Graphit aus Cyanverbindungen gemacht. Die Mutterlaugen der Sodafabriken, welche man jetzt vielfältig auf Aetznatron verarbeitet, werden zur Oxydation der Schwefel- und Cyanverbindungen (hauptsächlich Ferrocyannatrium) mit Natronsalpeter versetzt und in gufseisernen Pfannen eingedampft. Sobald die Masse dunkel rothglühend ist, beginnt eine regelmäfsige Gasentwicklung, es scheidet sich Eisenoxyd aus und gleichzeitig bedeckt sich die ganze Oberfläche der Flüssigkeit mit einer glänzenden Lage von Graphit. Die Abscheidung läfst sich noch besser beobachten, wenn vorläufig nur die Schwefelverbindungen oxydirt werden (bei 127 bis 132° in der wässerigen Lösung) und der zur Zersetzung der Cyanverbindungen nöthige Salpeter erst bei eintretender Rothgluth zugesetzt wird. Pauli glaubt, dafs der Kohlenstoff im Cyan in der Graphitmodification vorhanden sei und dafs der natürliche Graphit, bei den beschriebenen ähnlichen Processen, aus Kohlenstoffverbindungen entstanden sei.

(1) Phil. Mag. [4] XXI, 541; Dingl. pol. J. CLXI, 129; Chem. News IV, 78; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 378.

Anthon (1) beobachtete beim Erhitzen einer Knochenkohle, welche sorgfältig aus reinen Knochen dargestellt, mit reiner Salzsäure ausgezogen, nochmals geglüht und vier Jahre lang bei nicht vollständig verhindertem Luftzutritt aufbewahrt worden war, die Entwicklung von Ameisensäure und Blausäure (neben viel Wasserdampf), welche er auch in dem aufgefangenen stark sauer reagirenden Destillat nachwies. Anthon nimmt an, daſs sich diese Säuren in der Knochenkohle gebildet hätten.

Kohlenoxyd.

Berthelot (2) hat Untersuchungen über die Absorption des Kohlenoxydgases durch die Alkalien mitgetheilt. Es ist dabei hauptsächlich der Einfluſs dritter, gleichzeitig anwesender Stoffe auf die Absorption wie auf die Bildung der Producte studirt worden. Das einzige oder doch immer Hauptproduct der Reaction ist Ameisensäure. In eine durch Quecksilber abgeschlossene Röhre wurden das feste Alkali, Kohlenoxydgas und der Körper, dessen Einfluſs man beobachten wollte, gebracht; das Gas wurde in dem Maſs, als es absorbirt war, wieder ersetzt. — *Aetzkali und Wasser.* Je gröſser die Mengen Aetzkali, um so rascher erfolgt die Absorption des Kohlenoxyds, sie geht indessen rascher vor sich bei Gegenwart einer ziemlich bemerkenswerthen Menge Wassers, als wenn das Aetzkali nur befeuchtet wird. — *Aetzkali und Alkohol.* Die Absorption erfolgt 10 bis 15mal so schnell als bei Gegenwart von Wasser, auch bei 100°. Diese Verschiedenheit steht in Beziehung zur verschiedenen Löslichkeit des Gases in den genannten Flüssigkeiten, Alkohol löst davon 7 bis 8mal mehr auf als Wasser.

(1) Dingl. pol. J. CLX, 312; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 427. (Erlenmeyer wirft hier gelegentlich des Referats dieser Untersuchung die Frage auf, ob Anthon auch die Kohle durch Veraschen auf ihre Reinheit von erdigen Bestandtheilen geprüft habe, da bei Anwesenheit dieser, bei dem zweiten Glühen ein Cyanmetall gebildet sein könne, welches dann durch Einwirkung von Wasser und Kohlensäure Blausäure und Ameisensäure liefern könne); Chem. Centr. 1861, 472. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXI, 463; im Ausz. Rép. chim. pure III, 892; J. pharm. [3] XXXIX, 440.

Bringt man absoluten Alkohol oder noch besser Natriumalkoholat in Anwendung, so bildet sich neben der Ameisensäure etwas Propionsäure. — *Aetzkali und Holzgeist* befördert ebenfalls die Absorption, vielleicht noch mehr als Alkohol. — *Aetzkali und Amylalkohol* befördert die Absorption nur halb so schnell als die beiden vorhergehenden Körper, vielleicht wegen der klebrigen Beschaffenheit des Alkohols. — *Aetzkali und Glycerin*. Die Absorption geht, offenbar wegen der klebrigen Beschaffenheit des Glycerins, viel langsamer als bei Gegenwart von Wasser vor sich. — *Aetzkali und gewöhnlicher Aether* befördert die Absorption mehr als alle vorher genannten Substanzen. — *Aetzkali und zusammengesetzte Aether*. Essigäther scheint ohne besonderen Einfluſs; die Gegenwart von salpeters. Aethyl oder salpeters. Methyl wirkt schneller als Wasser, die Bildung von gewöhnlichem Aether (1) scheint die Ursache dieser Erscheinung zu sein. — *Aetznatron und Alkohol*. Verhalten wie beim Kali. — *Aetzkalk und Alkohol*. Die Absorption scheint nicht energischer als bei Gegenwart von wässerigem Kali. — *Aetzbaryt und Alkohol* befördert die Absorption. — *Aetzbaryt und Holzgeist* verhält sich ebenso. — *Aetzbaryt und Aether*. Im Anfang, so lange der Aether wasserhaltig ist, erscheint die Absorption beschleunigt, dann hört sie auf, das Wasser scheint also nothwendig zur Reaction. — *Weingeistiges Ammoniak* absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur kein Kohlenoxydgas.

Kohlensäure. L o i r und D r i o n (2), welche schon früher zeigten, daſs man Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck, bei der Temperatur, welche flüssiges Ammoniak beim Verdunsten im luftleeren Raum erzeugt, flüssig erhalten kann (3),

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 450. — (2) Compt. rend. LII, 748; J. pr. Chem. LXXXIV, 380; Ann. Ch. Pharm. CXX, 211; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 313; Dingl. pol. J. CLXI, 88; Chem. News IV, 18; Phil. Mag. [4] XXI, 495; Rép. chim. pure III, 212. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 41.

haben nun mitgetheilt, dafs man mit Hülfe des Ammoniaks bei einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären auch feste Kohlensäure darstellen kann. Sie erhielten die Kohlensäure als farblose, wie Eis durchsichtige Masse, welche beim Drücken mit einem Glasstab sich in 3 bis 4 Millimeter grofse cubische Krystalle theilt. Dieselben fühlen sich fettig an, zwischen den Fingern gedrückt verursachen sie heftiges Brennen. In einem Tiegel mit Aether gemischt erzeugen sie eine Kälte von 81° (1).

Kohlensäure.

Gore (2) hat gezeigt, wie eine kleine Menge flüssiger Kohlensäure leicht und gefahrlos in mit Guttaperchastopfen verschlossenen Glasröhren bereitet, so im reinen Zustande mit festen Körpern, auf welche man ihre Einwirkung kennen zu lernen wünscht, zusammengebracht, wie auch mit Hülfe von Drähten, welche durch die Stopfen geleitet sind, den Wirkungen des electrischen Stroms ausgesetzt werden kann. Gore liefs die Säure auf mehr als 50 Substanzen verschieden lange Zeit einwirken und fand, dafs sie vergleichsweise eine chemisch träge Substanz ist und mit Ausnahme der Alkalimetalle durch gewöhnliche desoxydirende Mittel nicht desoxydirt wird. Ihre lösende Kraft ist äufserst begrenzt. Sie löst Campher, Jod nur sparsam und wenig andere Körper in geringer Menge; sie löst keine Sauerstoffsalze und röthet festes Lackmusextract nicht. Sie entzieht der Guttapercha die braunfärbende Materie; Gummi elasticum einige Zeit mit der Säure in Berührung schwillt nach dem Herausnehmen stark auf, zieht sich dann langsam wieder zusammen und erscheint weifs. Die flüssige Säure ist ein schlechter Leiter der Electricität. In ihren allgemeinen Eigenschaften ist

(1) Das zu den Versuchen angewendete flüssige Ammoniak wurde in einem Kolben, welcher mit flüssiger schwefliger Säure (nach Bussy's Methode erhalten) umgeben war, die mit der Luftpumpe verflüchtigt wurde, dargestellt. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 85; im Ausz. Chem. News III, 290; Dingl. pol. J. CLXI, 75; Rép. chim. pure III, 218; J. pharm. [3] XL, 287; Phil. Mag. [4] XXII, 485.

sie dem Schwefelkohlenstoff einigermaßen analog, löst indessen fettige Substanzen viel schlechter.

Bor. Borsäure.

Bloxam (1) hat Versuche angestellt über die Menge von Wasser, welche Borsäure und Kieselsäure aus den Hydraten von Kali, Natron und Baryt austreiben. Er hat gefunden, daß Borsäure (BO_3) aus Kalihydrat 2 Aeq., aus Natron- und Barythydrat aber 3 Aeq. Wasser austreibt, beim Zusammenschmelzen der Substanzen in einem Silbertiegel. Kieselsäure (SiO_2) treibt aus Kalihydrat $1^1/_2$ Aeq., aus Natron- und Barythydrat 2 Aeq. Wasser aus.

Phosphor.

Cari-Montrand (2) hat auf die Zersetzung eines Gemisches von phosphorsaurem Kalk und Kohle durch Salzsäuregas in höherer Temperatur eine Methode der Phosphorfabrikation gegründet.

H. Schiff (3) hat einige Versuche über die von R. Böttger (4) angegebene Zertheilung des Phosphors durch Harn mitgetheilt. Er hält es für wahrscheinlich, daß die niederen Oxydationsproducte des Phosphors Harnstoff zersetzen, daß die sich bildenden gasförmigen Producte, indem sie die einzelnen Phosphortheilchen umhüllen und die schnelle Vereinigung derselben verhindern, die feine Zertheilung des Phosphors befördern.

Nach Versuchen von Deschamps (5) wird die Vereinigung des Phosphors mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft sehr verlangsamt, wenn letztere mit den Dämpfen von Theer, Pfeffermünz-, Terpentin-, Citronenöl, Benzin, Aether etc. beladen ist.

Eine, auch in neuere Lehrbücher übergegangene alte Angabe von Tennant (6), daß Phosphor in der Glüh-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 143; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 419. — (2) Rép. chim. appliquée III, 244. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 88. — (4) Beiträge zur Chem. u. Physik von Böttger Hft. I, 62; auch in L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., I, 557. — (5) Compt. rend. LII, 355; J. pharm. [3] XXXIX, 412. Vgl. übrigens L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 567, 568. — (6) L. Gmelin's, Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 546.

hitze kohlens. Kalk unter Ausscheidung von reiner Kohle vollständig zersetze, ist von Dragendorff (1) neuerdings geprüft worden, und es zeigte sich, namentlich bei Ausdehnung des Versuches auf andere kohlens. Salze, dafs der Kohlenstoff nicht immer in der Form reiner Kohle abgeschieden wurde, sondern mitunter in einer anderen, in Wasser löslichen Verbindungsform. Wird ein Gemenge von kohlens. Natron und amorphem Phosphor in einem Verbrennungsrohr zum schwachen Rothglühen, oder am besten bei 240° erhitzt, so erhält man eine braune Masse, welche sich an der Luft entzündet. In Wasser gebracht entwickelt sich reichlich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, man erhält eine tief braungefärbte Lösung, aus welcher Salzsäure braune Flocken fällt, die möglichst gereinigt nach dem Trocknen eine schwarzbraune amorphe Masse lieferten, welche 40,31 pC. einer den Humuskörpern ähnlichen Substanz (2) enthielt. Wird kohlens. Natron mit überschüssigem Phosphor zum Rothglühen erhitzt, so wird sämmtlicher Kohlenstoff der Säure als solcher abgeschieden; ist kohlens. Natron überschüssig, so erhält man Gemenge von Kohle, phosphors. und kohlens. Natron, gleichzeitig entweicht Kohlenoxydgas und destillirt Phosphor ab. Die bei diesen Versuchen erhaltene Kohle ist tief sammtschwarz, hat bei 14° ein spec. Gew. von 1,46 und starkes Entfärbungs- und Absorptionsvermögen. Dragendorff hat aufserdem auch die gleiche Einwirkung des Phosphors auf andere kohlens. wie auch auf bors. und kiesels. Salze untersucht und dabei den mitgetheilten mehr oder minder ähnliche Resultate erhalten.

Phosphorsäure.

Lieben (3) hat theoretische Betrachtungen über die Constitution der verschiedenen Säuren des Phosphors veröffentlicht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

(1) Chem. Centr. 1861, 865. — (2) Vgl. über einen derartigen Körper Millon, Jahresber. f. 1860, 68. — (3) Ann. ch. phys. [3] LXIII, 92; Rép. chim. pure IV, 88.

Th. Martius (1) machte Mittheilungen über den Salpetersäure- und Schwefelsäuregehalt der Phosphorsäure.

J. M. Maisch (2) hat Untersuchungen über die Ueberführung der Metaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure in concentrirten und verdünnten wässerigen Lösungen wie unter Mitwirkung von Salpetersäure publicirt und daran Betrachtungen über die Art und Weise der Wirkung der letzteren bei genanntem Vorgange geknüpft.

Fleitmann's und Henneberg's Salze.

Die von Fleitmann und Henneberg (3) dargestellten und nach ihnen benannten phosphors. Salze 6 MO, $4 PO_5$ und 10 MO, $4 PO_5$; hielt Gerhardt (4) für pyrophosphors. Salze einer neuen Ordnung; das Salz 6 NaO, $4 PO_5$ für den Glührückstand eines sauren pyrophosphors. Salzes 6 NaO, 2 HO, $4 PO_5$, die übrigen untersuchten Salze für natronhaltig, das Silbersalz aber, wie es scheint, für identisch mit dem von Berzelius beschriebenen metaphosphors. Silberoxyd (5). Neuere Versuche von Uelsmann (6) sprechen gegen Gerhardt's Ansicht. Das Salz 6 NaO, $4 PO_5$ + 36 aq. verliert über Schwefelsäure langsam alles Wasser; würde Gerhardt's Formel 6 NaO, 2 HO, $4 PO_5$ + 34 aq. richtig sein, so dürften die zwei letzten At. Wasser erst bei höherer Temperatur austreten. Die wässerige Lösung des Salzes reagirt alkalisch, auch noch nach längerem Stehen im Wasserbad, nach halbstündigem Kochen wird die Reaction sauer. Das durch salpeters. Silberoxyd aus dem wässerigen Natronsalz gefällte Silbersalz zersetzt sich bei längerem Auswaschen. Es scheint dabei das Salz 6 AgO, $4 PO_5$ in das Salz 7 AgO, HO, $4 PO_5$, oder Anfangs in 6 AgO, 2 HO, $4 PO_5$, dann in ersteres überzugehen. Das ausgewaschene Silbersalz war natronfrei.

(1) Arch. Pharm. [2] CVIII, 275. — (2) Pharm. J. Trans. [2] III, 278. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 357 ff. — (4) Compt. rend. des trav. chim. 1849, 12. — (5) L. Gmelin's, Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 605. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 99; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 152; Rép. chim. pure III, 467.

Phosphoroxybromid.

E. Baudrimont (1) erhielt das schon früher von Gladstone (2) wie auch von H. Ritter (3) dargestellte Phosphoroxybromid PO_2Br_3 durch Destillation von 1 Aeq. Phosphorsuperbromid mit 2 Aeq. geschmolzener Oxalsäure. ($PBr_5 + 2\,C_2O_3, HO = PO_2Br_3 + 2\,HBr + 2\,CO + 2\,CO_2$). Farblose, an feuchter Luft rauchende, leicht schmelzbare, unzersetzt destillirbare Krystallmasse, die durch Wasser rasch in Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure zersetzt wird (4).

Phosphorsuperchlorid.

Baudrimont, welcher im vorigen Jahre (5) Mittheilungen über das Verhalten von Phosphorsuperchlorid zu Wasserstoff und Sauerstoff gemacht, hat jetzt (6) auch die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige andere Elemente bekannt gegeben. Phosphorsuperchlorid wirkt auf Kohlenstoff wie auch auf Brom nicht ein, dagegen mit Jod bildet es Chlorid, welches sich mit dem Ueberschufs des Superchlorids zu der Verbindung PCl_5, JCl vereinigt. Dieselbe ist orangegelb und kann durch Destillation in schönen Nadeln erhalten werden, die sehr rasch Feuchtigkeit anziehen und zu einem äufserst ätzenden Liquidum zerfliefsen. Dieselbe Verbindung kann auch erhalten werden : durch directe Vereinigung von Phosphorsuperchlorid mit Chlorjod, oder von Phosphorchlorid mit Dreifach-Chlorjod, wie auch durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Dreifach-Chlorjod ($PCl_5 + JCl_3 = PCl_5, JCl + 2\,Cl$). Schwefel (7) und Selen wirken nicht in gleicher Weise auf Phosphorsuperchlorid, ersterer bildet Verbindungen von Phosphorchlorid mit Schwefelchlorid, letzteres dagegen Phosphorchlorid und

(1) Bull. soc. chim. 1861, 118; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 120. — (2) Jahresber. f. 1849, 248. — (3) Jahresber. f. 1855, 301. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 443. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 75. — (6) Compt. rend. LIII, 637; Bull. soc. chim. 1861, 117, 118; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 60; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 119, 121. — (7) Vgl. Gladstone im Jahresber. f. 1850, 276.

Selenchlorür, beide im freien Zustande. Aufserdem kann man eine Verbindung von Phosphorsuperchlorid mit Selenchlorid erhalten. Die Verbindung PCl_5, $SeCl_2$, von orangegelber Farbe, wird beim Erhitzen bis zur Verflüchtigung vorübergehend zinnoberroth.

Bei dem Erhitzen der Metalle mit Phosphorsuperchlorid auf 130 bis 140° bilden sich Phosphorchlorid und Chlormetalle, welche sich meist mit dem überschüssigen Superchlorid zu Doppelverbindungen vereinigen (1). So verhalten sich Aluminium, Zinn, Eisen, Wismuth, vielleicht auch Zink und Kupfer. Gold und besonders Platin werden von Phosphorsuperchlorid leicht angegriffen, letzteres indem es die sublimirbare Verbindung PCl_5, $PtCl_2$ erzeugt. Antimon wirkt von allen Metallen am leichtesten auf Phosphorsuperchlorid. Werden die Metalle bei der Einwirkung des letzteren zum Rothglühen erhitzt, so ist die Reaction viel heftiger; Phosphor wird frei, der sich mit dem überschüssigen Metall verbinden kann.

Phosphorsulfochlorid und Phosphorsulfobromid.

Aus den früheren (2) Untersuchungen und Beobachtungen über die Bildung des *Phosphorsulfochlorids* ergab sich keine Methode zur leichten und ergiebigen Darstellung desselben. Nach E. Baudrimont (3) erhält man es leicht in grofser Menge durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelantimon ($3 PCl_5 + 2 SbS_3 = 3 PCl_3S_2 + 2 SbCl_3$). In einem grofsen Kolben verwandelt man etwa 30 Grm. trockenen Phosphors in Phosphorsuperchlorid, bringt dann den Kolben in das Freie, umgiebt den Hals desselben mit einem nassen Tuche und bringt nun unter beständigem Schütteln nach und nach 115 Grm. gepulvertes Schwefelantimon hinein. Unter Er-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 78 ff., wo R. Weber derartige Verbindungen beschrieben hat. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., Bd. I, 754; Jahresber. f. 1850, 276; f. 1855, 301; f. 1859, 80. — (3) Compt. rend. LIII, 468; Rép. chim. pure IV, 58; im Ausz. Bull. soc. chim. 1861, 117; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 120; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 127.

Phosphorsulfochlorid und Phosphorsulfobromid.

hitzung entweichen weifse Dämpfe, und wenn alles PCl_5 verschwunden und ein geringer Ueberschufs von Schwefelantimon vorhanden, ist die Operation beendigt. Die Flüssigkeit wird nun noch heifs in eine trockene Retorte gebracht und bei 125 bis 135° destillirt. Man reinigt das Destillat von etwas mit übergerissenem Antimonchlorür, Phosphorchlorid und Chlorarsen (1), indem man die Vorlage, welche es enthält, stark abkühlt und nun eine verdünnte Lösung von Schwefelnatrium hinzugiefst und schüttelt; man giefst dann in einen Scheidetrichter, das Phosphorsulfochlorid senkt sich, man läfst es ab, und nachdem man sich überzeugt hat, dafs alles Antimon durch das Schwefelnatrium entfernt ist, schüttelt man sorgfältig mit Chlorcalcium, filtrirt durch einen Amianthpfropf und destillirt endlich aus einer trockenen Retorte. Man erhält etwa 120 Grm. Phosphorsulfochlorid. Dasselbe bildet eine ziemlich bewegliche, heftig reizend, verdünnt aromatisch riechende Flüssigkeit, welche mehr oder weniger stark an der Luft raucht (vielleicht weil sie noch Spuren von Chlorwasserstoff enthält). Die Dämpfe reizen die Augen stark. Siedet bei 124°,25. Spec. Gew. bei 22° = 1,631. Sein Dampf brennt schwierig. Durch Wasser wird es langsam in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt; Salpetersäure greift es in der Hitze an. Es scheint auf eine grofse Anzahl organischer Körper einzuwirken und mit essigs. Kali Acetylsulfür zu geben. Baudrimont ist mit diesen Versuchen beschäftigt.

Das *Phosphorsulfobromid* PBr_3S_2 erhält man nach Baudrimont (2) durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Phosphorsuperbromid, ($PBr_5 + 2HS = PBr_3S_2 + 2HBr$); durch Destilliren eines Ge-

(1) Diese beiden Körper stammen aus dem im käuflichen Schwefelantimon enthaltenen Antimonoxyd und Schwefelarsen, welche man durch vorheriges Behandeln mit Ammoniak entfernen könnte. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 118; Compt. rend. LIII, 517.

menges von Phosphorsuperbromid und Schwefelantimon ($3PBr_5 + 2SbS_3 = 3PBr_3S_2 + 2SbBr_3$), oder endlich bei der directen Vereinigung von 1 Aeq. Phosphorbromid PBr_3 mit 2 Aeq. Schwefel. Es ist eine feste, gelbliche, sehr dichte Masse die an der Luft raucht, ekelerregend riecht, durch die Hitze theilweise zersetzt und von Wasser langsam zerstört wird.

Phosphormetalle.

Vigier (1) hat verschiedene Phosphormetalle dargestellt durch Erhitzen der betreffenden Metalle in Phosphordämpfen, die durch einen Wasserstoff- oder Stickstoffstrom zugeführt wurden. — *Phosphorzink* PZn_3 (2). In einem Porcellanrohr, welches an beiden Enden mit zwei tubulirten Kölbchen versehen ist und durch welches trockenes Wasserstoffgas geleitet wird, befinden sich zwei Porcellanschiffchen, wovon das eine das Zink enthaltende in der Mitte, das andere mit Phosphor gefüllte an dem Ende des Rohres, durch welches das Gas einströmt, aufgestellt ist. Man erhitzt zuerst das Zink bis es anfängt zu destilliren, dann die Stelle des Rohrs, wo sich der Phosphor befindet; die Dämpfe vereinigen sich leicht, unter Lichterscheinung, und es entweicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Beim Zerschlagen des erkalteten Rohrs fand Vigier im Schiffchen lange, gut ausgebildete prismatische Krystalle, eine graue zerreibliche Masse, und an den Wänden des Rohrs prismatische Nadeln und eine geschmolzene Masse von glänzendem Bruch. Alle diese Producte haben die gleiche, der Formel PZn_3 entsprechende Zusammensetzung. Die bei der Darstellung des Phosphorzinks fast immer sich bildenden rothen Nadeln, welche schon Marggraf beobachtet hatte, verdanken nach Vigier der Mitwirkung von etwas Sauerstoff ihre Entstehung und bestehen aus phosphors. Zinkoxyd, gefärbt durch etwas rothen Phosphor. Das Phosphorzink ist luftbeständig, beim Reiben

(1) Bull. soc. chim. 1861, 5; Chem. News III, 273. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 246; f. 1856, 285.

Phosphormetalle.

schwach nach Phosphor riechend, bei höherer Temperatur bildet sich phosphors. Zinkoxyd. Es ist schwerer schmelzbar als Zink; wird in der Hitze von Salzsäure und Schwefelsäure unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff PH_3 angegriffen und löst sich vollständig in Salpetersäure. — Phosphorcadmium und Phosphorzinn werden in gleicher Weise dargestellt wie Phosphorzink. Das *Phosphorcadmium* erhält man in grauen, zerbrechlichen kleinen Nadeln, oder als geschmolzene Masse. Läfst man Luft in die Röhre treten, so bilden sich ebenfalls rothe Nadeln, bestehend aus durch rothen Phosphor gefärbtem phosphors. Cadmiumoxyd. Das *Phosphorzinn* bildet eine glänzende krystallinische Masse. — *Phosphornatrium* (1) stellt Vigier dar durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente unter Steinöl oder Steinkohlentheeröl (von etwa 120° Siedep.) Die Temperatur steigt bei der unter Lichterscheinung vor sich gehenden Vereinigung so hoch, dafs die Flüssigkeit rasch abdestillirt, es bildet sich nun eine schwarze Masse, welche man mit einem Glasstab drückt, damit sie kein unverändertes Natrium eingeschlossen behalte, und fügt nun allmälig Phosphor im Ueberschufs zu, behandelt die Masse mit Schwefelkohlenstoff und nach dem Entfernen alles überschüssigen Phosphors trocknet man sie im Kohlensäurestrom im Wasserbade. Schwärzliches Pulver, unveränderlich in trockener, rasch zersetzbar in feuchter Luft, mit Wasser und Säuren entwickelt es Phosphorwasserstoff. Durch Chlorgas wird es heftig angegriffen unter Bildung von Chlornatrium und Fünffach-Chlorphosphor. — *Kalium* und *Calcium* verhalten sich gegen Phosphor wie das Natrium. — Bei der Einwirkung des Phosphornatriums auf die Aether der Jodwasserstoffsäure bilden sich Jodnatrium und phosphorhaltige Radicale. Vigier hat so das Trimethylphosphin und das Triäthylphosphin in gröfseren Mengen erhalten. (Vgl. Cahours im Bericht über organische Chemie.)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 590.

Schwefel. Unterschwefels. Salze.

Kraut (1) hat Untersuchungen über Salze der Unterschwefelsäure mitgetheilt. Das *Doppelsalz* aus *unterschwefels. Natron und unterschwefels. Baryt* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten von Lösungen, die beide Salze nach gleichen Aequivalenten enthalten, in grofsen wasserhellen Krystallen mit abgerundeten Kanten und convexen Flächen. Die Krystalle sind luftbeständig, beim Umkrystallisiren zerfallen sie theilweise in die beiden einfachen Salze. Kraut giebt für das Salz die Formel BaO, NaO, $2 S_2O_5 + 4 HO$ und glaubt bestimmt annehmen zu dürfen, dafs das früher von Schiff (2) analysirte Doppelsalz BaO, NaO, $2 S_2O_5 + 6 HO$ nur ein Gemenge war. *Unterschwefels. Natron mit unterschwefels. Silber*, AgO, NaO, $2 S_2O_5 + 4 HO$ wurde durch freiwilliges Verdunsten der gleiche Aequivalente der Salze enthaltenden Lösung und Umkrystallisiren in grofsen Krystallen erhalten, welche dem Natron- und Silbersalz isomorph zu sein scheinen und ausgezeichnet spaltbar sind. Sie verwittern über Vitriolöl, nicht an freier Luft.

Kraut konnte keine Doppelsalze erhalten beim Zusammenkrystallisiren des unterschwefels. Natrons mit dem Blei-, Eisenoxydul- und Kalisalze, des unterschwefels. Kali's mit dem Baryt-, Magnesia- und Eisenoxydulsalze, des unterschwefels. Kupfers mit dem Kalk- und Barytsalze. Dagegen bestätigt Er die Existenz des von Schiff (3) beschriebenen Baryt-Magnesiasalzes. *Saure Salze der Unterschwefelsäure* konnte Kraut nicht erhalten; beim Verdunsten der mit schwefliger Säure versetzten Lösung des unterschwefels. Natrons, bei höchstens + 5°, erhielt er letzteres Salz in grofsen Krystallen, die 6 oder 7 At. Wasser enthielten und schon bei Mittelwärme rasch Wasser verloren (4). Für das *unterschwefels. Manganoxydul* fand

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 95; Arch. Pharm. [2] CVI, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 390; J. pr. Chem. LXXXIV, 124; Rép. chim. pure III, 466. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 85. — (3) a. a. O. — (4) Heeren hatte die Zusammensetzung des nach ihm luftbeständigen Salzes NaO, $S_2O_5 + 2 HO$ bestimmt. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl., II, 98.

Kraut die Zusammensetzung $MnO, S_2O_5 + 3HO$. Nach Guthe's Bestimmung sind die Krystalle rhombisch und zeigen die Flächen $P . \infty \breve{P} \infty . \infty \breve{P} 2$ ($P : P$ in den Endkanten = 90°32' und 139°36; hiernach berechnet $\infty P : \infty P$ = 31°6', $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 91°13' (1). Durch *Phosphoroxychlorid* werden die trockenen *unterschwefels. Salze* nur beim Erhitzen zersetzt *Phosphorsuperchlorid* mit trockenem unterschwefels. Natron erhitzt lieferte ein klares Destillat, das aus einem Gemenge von *Phosphoroxychlorid* und *Chlorthionyl* bestand.

Schweflige Säure.

Bezüglich einer ausführlichen Abhandlung von W. Heldt (2) über die Theorie des Bleichens mittelst schwefliger Säure müssen wir uns begnügen, auf dieselbe zu verweisen.

Schiff (3) hat Mittheilungen gemacht über die Einwirkung der schwefligen Säure auf einige Metalle und Metalloxyde bei höherer Temperatur. Die Metalle wurden im fein vertheilten Zustande in der trockenen schwefligen Säure erhitzt. *Kalium* verbrennt dabei lebhaft und läfst einen gelben Rückstand, welcher hauptsächlich aus Kaliumpolysulfuret, dann aus Hyposulfit und Sulfat besteht, dagegen keine, oder nur sehr wenig schweflige Säure enthält. *Arsen* wirkt nur in Dampfform auf schweflige Säure unter Bildung von Schwefelarsen und arseniger Säure. *Antimon* wird nur schwer, unter Bildung von amorphem, rothem Schwefelantimon angegriffen. *Zinn* (mittelst Zink aus Zinnchlorür reducirt) wird durch schweflige Säure noch unterhalb des Schmelzpunktes unter lebhafter Verbrennungserscheinung in eine gelbliche Masse verwandelt, die aus Zinnoxyd und Zweifach-Schwefelzinn besteht. *Blei*

(1) Vgl. auch Jahrsber. f. 1858, 380. — (2) Aus den Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen im ausführl. Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 20; in kurzem Ausz. Chem. Centr. 1861, 740. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 92; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 222; J. pharm. [3] XXXIX, 427; Rép. chim. pure III, 321.

(mittelst Zink aus Bleizuckerlösung gefällt) wird nach längerer Einwirkung gröfstentheils zu Schwefelblei. *Eisen* (das officinelle, auf mechanischem Wege fein zertheilte) verglimmt je nach der Temperatur mehr oder minder lebhaft unter Bildung von Schwefeleisen und etwas schwefels. Eisenoxydul. *Kupfer*, *Quecksilber* und *Wismuth* zeigten keine Veränderung. *Mangansuperoxyd* schwach in dem trockenen Gase erhitzt, bildet Mangansulfat (1). *Zinkoxyd* wird nicht verändert. *Bleioxyd* und *kohlens. Bleioxyd* verwandeln sich zum gröfsten Theil in Schwefelblei, welchem wechselnde Mengen schwefels. Bleioxyds beigemengt sind. *Kupferoxyd* wird zu $^2/_3$ in Oxydul, das andere Drittel in schwefels. Kupferoxyd umgewandelt (2).

Schwefelsäure.

Bei Wiederholung seiner Versuche über das Monohydrat der Schwefelsäure hat Playfair (3) Resultate erhalten, welche von den im vorigen Jahresberichte S. 65 mitgetheilten abweichen. Sowohl spec. Gew. wie Zusammensetzung der bei 290° erhaltenen Säure entsprechen nicht dem Monohydrat.

Monochlorschwefelsäure.

Bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Halbchlorschwefel hatte H. Rose (4) ein farbloses, bei 145° siedendes Oel von 1,818 spec. Gew. erhalten, welchem Er die Formel $SCl_3, 5SO_3$ beilegte, nachdem Er die Formel S_2O_5Cl wegen mangelnder Analogie verworfen. Rosenstiehl (5) hat dieselbe Verbindung, welche Er als *Monochlorschwefelsäure* S_2O_5Cl (6) anspricht, durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlornatrium dargestellt. In eine Retorte, welche das Anhydrid ent-

(1) Vgl. Overbeck's entgegenstehende Beobachtung Jahresber. f. 1854, 306. — (2) Vgl. Mahla's entgegenstehende Beobachtung Jahresber. f. 1852, 339. — (3) Chem. News IV, 26. — (4) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 757 ff. — (5) Compt. rend. LIII, 658; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 60; Rép. chim. appliquée 1861, 435. — (6) Lieben (Rép. chim. pure IV, 90) hat Gründe zur Verdoppelung der von Rosenstiehl gegebenen Formel mitgetheilt, und glaubt die Verbindung müsse als ein Oxychlorür des Radicals Sulfuryl betrachtet werden.

hält, bringt man frisch geschmolzenes gepulvertes Chlornatrium, erwärmt gelinde bis zum Zergehen des Anhydrids und destillirt alsdann, indem man bis zum völligen Schmelzen des Retorteninhaltes erhitzt. Das Destillat, noch Spuren wasserfreier Schwefelsäure haltend, wird über Kochsalz rectificirt. Die so erhaltene Monochlorschwefelsäure S_2O_5Cl ist ein farbloses Oel von 1,762 spec. Gew.; siedet zwischen 145 bis 150°; Dampfdichte 3,76; raucht an der Luft etwas weniger als wasserfreie Schwefelsäure; riecht eigenthümlich, flüchtigen Chlorverbindungen ähnlich. Wasser zersetzt die Monochlorschwefelsäure heftig; organische Substanzen werden durch die Säure rasch verkohlt. Entwickelt mit mangans. Salzen Chlor, bildet mit chroms. Alkali sofort Chlorchromsäure ($KO, CrO_3 + S_2O_5Cl = KO, 2SO_3 + CrO_2Cl$) und bei Einwirkung auf wasserfreies essigs. Natron Chloracetyl.

Schwefelwasserstoff.

Dafs, wenn man beim Entwickeln von Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefelsäure durch das Trichterrohr concentrirte Schwefelsäure in die Entwicklungsflasche einfliefsen läfst, so dafs die Säure unverdünnt auf das Zink wirken kann, neben Wasserstoff Schwefelwasserstoff (1) auftritt, bestätigen Beobachtungen von Kolbe (2), aus denen weiter hervorgeht, dafs um so mehr Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reducirt wird, je heifser die den Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit ist.

Corenwinder, der schon früher (3) bewiesen, dafs beim Ueberleiten von Schwefeldampf und Wasserstoff über auf 400° erhitzte Bimssteinstücke Schwefelwasserstoff entsteht, hat jetzt (4) gezeigt, dafs Schwefeldampf und Wasser-

(1) Vgl. Fordos u. Gélis, Berzelius' Jahresber. XXII, 181; auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 498. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 174; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 419; Dingl. pol. J. CLXII, 77; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 125; Zeitschr. analyt. Chem. I, 57. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 321. — (4) Compt. rend. LIII, 140; Instit. 1861, 259; im Ausz. Rép. chim. pure III, 369; Rép. chim. appliquée III, 444; Pharm. J. Trans. [2] III, 325.

dampf über poröse Substanzen, wie glühenden Bimsstein oder besser glühende reine Kieselerde geleitet, ebenfalls Schwefelwasserstoff bilden. Corenwinder reiht an diese Beobachtungen Betrachtungen über den Ursprung des in den vulkanischen Emanationen auftretenden Schwefelwasserstoffs.

Schwefelkohlenstoff.

Husemann (1) leitete Schwefelkohlenstoffdampf, der über glühende Kohlen gestrichen war und die Verbindung CS (2) enthalten sollte, in erwärmtes Chlorantimon $SbCl_5$; unter lebhafter Einwirkung entstand aufser Chlorantimon $SbCl_3$ nur Chlorschwefel S_2Cl und Chlorkohlenstoff C_2Cl_4.

Läfst man nach Guignet (3) Schwefelkohlenstoff mit Natriumamalgam mehrere Tage in Berührung und behandelt das Product der Einwirkung mit Wasser, so erhält man eine blutrothe Lösung, welche ein eigenthümliches Salz (wahrscheinlich ein Sulfosalz) enthält, und auf Zusatz von Säuren gelbe Flocken ausscheidet, die sich in Schwefelkalium wieder mit rother Farbe lösen. Die rothe Verbindung ist auch in Alkohol löslich.

Schwefelmetalle.

Ueber die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden hat Schöne (4) Untersuchungen bekannt gemacht. Er hat sowohl Schwefelkohlenstoff für sich, als auch gemischt mit verschiedenen Gasarten, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, auf die alkalischen Erdmetalloxydhydrate und Carbonate in höherer Temperatur einwirken lassen. Schwefelkohlenstoff für sich greift die Carbonate des Calciums, Strontiums und Baryums bei Rothglühhitze kaum an; wirkt aber ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff mit einem der genannten Gase ein, so werden jene leicht schon bei dunkelster Rothglühhitze in Sulfüre umgewandelt. Bei der Combi-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 229. — (2) Nach Baudrimont Jahresber. f. 1857, 120; vgl. die Berichtigung dieses Irrthums im Jahresber. f. 1859, 83 u. f. 1860, 82. — (3) Bull. soc. chim. 1861, 111; vgl. Jahresber. f. 1860, 397. — (4) Pogg. Ann. CXII, 193; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 429; Rép. chim. pure III, 468.

Schwefelmetalle.

nation der genannten Gase wird in höherer Temperatur immer Schwefel abgeschieden, oder Schwefelwasserstoff oder ein anderes schwefelhaltiges Gas gebildet, welche Zersetzungsproducte wohl erst die Verbindung des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden veranlassen. Die Darstellung der Verbindungen geht mittelst einer Combination von Schwefelkohlenstoff mit Kohlensäure am bequemsten von Statten, Schöne hat in kaum 2 Stunden über 200 Grm. der Carbonate in Sulfüre verwandelt. Die Sulfate der alkalischen Erden, in der Glühhitze mit der genannten Combination behandelt, geben auch, aber viel langsamer, die Sulfüre, und zwar in Folge der reducirenden Einwirkung des aus der Gascombination in der Hitze entstehenden Kohlenoxydes (1). Das *Schwefelstrontium* ist nach Schöne vollkommen weifs, das *Schwefelcalcium* zeigt einen äufserst schwachen Stich ins Gelbliche, die Farbe des *Schwefelbaryums* dagegen, besonders wenn es bei Anwendung starker Hitze angefangen hat zusammen zu sintern, merklicher ins schmutzig Rosenrothe spielt.

Schöne hat weiter die einfachen Schwefelmetalle zur Darstellung höherer Schwefelungsstufen benutzt. *Dreifach-Schwefelbaryum* BaS_3 wird am besten rein erhalten, wenn man 2 Th. Einfach-Schwefelbaryum mit 1 Th. Schwefel zusammenschmilzt, und den überschüssigen Schwefel bei einer Temperatur, welche 360° nicht übersteigt, abdestillirt; man erhält eine gelblichgrüne zusammengesinterte Masse, die auf ungefähr 400° erhitzt zu einer schwarzen, nach dem Erkalten schmutziggrünlichen Schwefelleber schmilzt; über 400° erhitzt entweicht Schwefel, zur völligen Austreibung der 2 Aeq. ist aber ziemlich heftige Rothgluth nöthig. In kochendem Wasser löst sich das Dreifach-Schwefelbaryum nur langsam und bei wiederholter Anwendung neuer Wassermengen zu einer in

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1852, 715 die Angabe von H. Sainte-Claire-Deville.

Schwefelmetalle.

der Hitze dunkelrothen, beim Erkalten gelblichrothen Flüssigkeit, die alkalisch reagirt und Sulfuret, nicht Sulfhydrat enthält; durch die atmosphärische Luft wird sie zersetzt. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum bildeten sich Krystalle von dreierlei Art : 1) weiſse kaum gelblich gefärbte sechsseitige Täfelchen, 2) zu warzenförmigen Gruppen vereinigte rothe Nadeln und 3) hellorangerothe Prismen. Die erstere Verbindung, welche auch durch Kochen von 5 Thln. Einfach-Schwefelbaryum und 1 Th. Schwefel mit Wasser und Verdunsten im Vacuum in gröſseren Krystallen erhalten wurde, hält Schöne für *sechsfach gewässertes Einfach-Schwefelbaryum* BaS + 6 HO (1). Dieselbe Verbindung entsteht immer neben anderen Sulfureten, wenn Einfach-Schwefelbaryum mit Wasser und weniger als 3 Aeq. Schwefel gekocht und die Lösung verdunstet wird. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heiſsem Wasser leichter, in Weingeist nicht löslich. Das Krystallwasser geht zwischen 100 und 350° theils als solches langsam fort, theils wirkt es zersetzend auf das Sulfuret ein (2). Für die orangegelben prismatischen Krystalle, welche sich aus der Lösung des Dreifach-Schwefelbaryums nach dem Auskrystallisiren des Salzes BaS + 6 HO, zugleich mit tiefer rothgefärbten Krystallen absetzten, giebt Schöne die Formel 3 (BaS, 6 HO) + (BaS_4, HO) + 6 HO. Die schön orangegelben Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an; sie zeigen Dichroïsmus, lassen das Licht gelb durch, reflectiren es aber roth. Diese Verbindung ist auſserordentlich leicht veränderlich, selbst Aufbewahren in

(1) Dieselbe Verbindung hatte H. Rose aus der Lösung von Einfach-Schwefelbaryum in Wasser, in Form eines weiſsen Pulvers erhalten; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 147. — (2) Schöne beobachtete, daſs die Flüssigkeit, welche er bei Oxydation des gewässerten Sulfurets mit Salpetersäure erhielt, sowohl mit verdünnter Schwefelsäure, als auch mit Chlorbaryum Niederschläge lieferte. Vgl. darüber Jahresber. f. 1855, 274; f. 1856, 334, 335.

Schwefelmetalle.

von der Luft abgesperrten Räumen bewahrt sie nicht vor Zersetzung. Die Krystalle verlieren einen Theil ihres Wassers schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, bei 100° leicht; ein anderer Theil wirkt zersetzend auf das Sulfuret. Durch einfache Synthese konnte die Verbindung nicht erhalten werden, und Schöne glaubt, sie entstehe vielleicht nur in der Lösung des auf trockenem Wege erhaltenen Dreifach-Schwefelbaryums. Die rothen Krystalle, welche gleichzeitig mit den orangegelben anschossen, ergaben sich als *Vierfach-Schwefelbaryum* BaS_4, HO. Dasselbe wird immer erhalten, wenn Einfach-Schwefelbaryum mit Schwefel, gleichviel in welchem Verhältnifs, in Wasser gelöst und die Lösung verdunstet wird. Es krystallisirt in prismatischen Combinationen des rhombischen Systems, namentlich $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty$ und P, welche sich auf das Verhältnifs der brachydiagonalen Nebenaxe a zur makrodiagonalen b zur Hauptaxe c = 0,80364 : 1 : 0,81642 zurückführen lassen. Diese Werthe wurden berechnet aus den Neigungen von $\infty P : \infty P = 77^\circ 34'$ und $\infty P : P = 142^\circ 30'$. Die Krystalle haben eine grofse Neigung in concentrischen Gruppen zusammenzuwachsen. Frisch erscheinen sie krebsroth, werden beim Liegen heller, zuletzt orangegelb; sie sind dichroïstisch, indem sie das Licht gelb durchlassen aber roth reflectiren; sie lösen sich in Wasser, in kochendem mehr als in kaltem und können umkrystallisirt werden. Die Lösung zersetzt sich an der Luft. Versetzt man die Lösung mit Weingeist, so scheidet sich das Tetrasulfuret, neben zwei anderen nicht näher untersuchten Körpern krystallisirt aus. Bei Ausschlufs der Luft halten sich die Krystalle bei 100° unverändert; bei 105° und höheren Temperaturen entlassen sie Schwefel; Wasser und Schwefelwasserstoff treten erst bei 200° auf; das Wasser der Verbindung geht während des Erhitzens bis 300° zur Hälfte fort, die andere Hälfte wirkt zersetzend auf das Sulfuret. Der dabei nicht afficirte Theil des Tetrasulfurets entläfst 1 Aeq. Schwefel und ver-

Schwefelmetalle.

wandelt sich in Trisulfuret. Schöne hat auch die Existenz des von Berzelius (1) zuerst erhaltenen *Fünffach-Schwefelbaryums* bestätigt, dasselbe kann aber nur in wässeriger Lösung bestehen. Aus einer mit Schwefel gesättigten Lösung des Schwefelbaryums krystallisirt neben dem Tetrasulfuret nur freier Schwefel aus. In der erkalteten Lösung befindet sich dann Schwefel und Baryum in dem Verhältnifs wie 5 Aeq. zu 1 Aeq. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das fünfte Aeq. Schwefel, welches nur sehr lose gebunden ist, krystallisirt ab und zwar als octaëdrischer Schwefel. Die Lösung des Pentasulfurets kann noch in der Kochhitze Schwefel lösen, der beim Erkalten sich in mikroscopischen octaëdrischen Krystallen ausscheidet. — Ueber die Schwefelverbindungen des Calciums und Strontiums behält sich Schöne weitere Mittheilungen vor.

Parkmann (2) hat eine Untersuchung über das Verhalten von Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen und Antimon gegen Kupfer-, Silber- und Bleilösungen für sich wie bei Anwesenheit reducirender Agentien bekannt gemacht. — *Gefällter Schwefel* und Schwefelblumen verändern sich in Lösungen von schwefels.- und essigs. Kupferoxyd wie Kupferchlorid in der Kälte selbst in längerer Zeit nicht; kocht man aber gefällten Schwefel mit schwefels. Kupferoxyd, oder mit essigs. Kupferoxyd, so wird er im ersteren Falle nur langsam und wenig, im letzteren rasch durch die Bildung von Schwefelmetall geschwärzt. Das mit schwefels. Kupferoxyd erhaltene Product gab bei der Analyse der Formel $CuOS_3$ entsprechende Zahlen; Parkmann selbst hält indefs diese Formel nicht für wahrscheinlich. Wird der Schwefel mit den oben genannten

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 149. — (2) On a new mode of forming compounds of metals with the sulphur and phosphorus groups. (Inauguraldissertation); Göttingen, 1860; auch Sill. Am. J. [2] XXXIII, 328.

Schwefelmetalle.

Kupferlösungen, welche mit schwefliger Säure versetzt wurden, in Berührung gebracht, so verwandelt er sich nach und nach ganz in schwarzes Sulfid CuS, beim Kochen der Lösungen geht die Reaction in wenigen Minuten vor sich. Ebenso bildet sich beim Kochen von Schwefel mit Eisenvitriollösung oder Zink und schwefels. Kupferoxyd Schwefelkupfer. In einer Lösung von salpeters. Silberoxyd färbt sich der Schwefel nach einigen Tagen grau, beim Kochen rasch schwarz und ist scheinbar ganz in Schwefelsilber übergegangen. Die Analyse gab in einem Falle der Formel AgS, in einem anderen AgS_5 entsprechende Zahlen. Schwefel mit essigs. Bleioxyd gekocht, wird erst nach längerem Kochen grau. Die Analysen sämmtlicher anderer, bei den vorher genannten Versuchen erhaltenen Producte correspondirten mit keiner Formel und es scheinen dieselben überhaupt, je nach den Umständen unter welchen sie gebildet werden (Dauer des Kochens, Concentration der Lösungen u. s. w.), verschieden zu sein. — *Rothes Selen* mit der Lösung von schwefels. oder essigs. Kupferoxyd in der Kälte mehrere Tage in Berührung, oder auch mit schwefels. Kupferoxyd gekocht, verändert sich nicht, aber beim Kochen mit essigs. Kupferoxyd liefert es eine nach dem Mischen und Trocknen schwarze Masse, welche sich als selenhaltiges Selenkupfer erwies. Der schwarze Körper, welcher sich beim Verweilen von rothem Selen in einer, schweflige Säure enthaltenden Lösung von schwefels. Kupferoxyd bildet hat die Zusammensetzung Cu_2Se. Mit salpeters. Silberoxyd in Berührung giebt rothes Selen ein schwarzes Pulver, welches Selen und Silber enthält; gleichzeitig scheiden sich weifse Flocken, wahrscheinlich von seleniger Säure ab. Rothes Selen mit essigs. Bleioxyd allein, wie unter Mitwirkung von essigs. Eisenoxydul gekocht, nimmt kein Blei auf. — *Gefälltes Tellur* verhält sich sowohl gegen Kupferlösungen allein, wie bei Gegenwart von schwefliger Säure wie das Selen. Das durch Kochen von Tellur mit essigs. Kupferoxyd erhaltene schwarze

Product ergab die der Formel Cu_2Te_3 entsprechende Zusammensetzung, das durch Erhitzen von Tellur mit schwefels. Kupferoxyd und schwefliger Säure erhaltene entsprach der Formel CuTe. Gegen Silber- und Bleilösungen verhält sich Tellur ähnlich wie Selen (1). — Bezüglich des Verhaltens von *Phosphor* gegen Kupfer- und Silberlösung fügt Parkmann dem Bekannten wenig Neues bei. Das durch Kochen von Phosphor mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd erhaltene schwarze Pulver entspricht nach Parkmann's Analyse der Formel Cu_7P. Wird die Kupferlösung vorher mit schwefliger Säure gesättigt, so scheidet sich bei mehrtägigem Stehen aus der farblosen Lösung metallisches Kupfer und schwarzes Phosphorkupfer ab. Phosphor mehrere Tage in einer Lösung von essigs. Bleioxyd bildet weiſse Flocken, wahrscheinlich von phosphors. Bleioxyd, beim Kochen der Lösung scheidet sich auſser letzterem metallisches Blei ab. — Gepulvertes *metallisches Arsen* mit schwefels. Kupferoxyd gekocht bildet graues Kupferarsenid, nach Parkmann's Analyse Cu_6As. Bei Mitwirkung von schwefliger Säure erhält man ebenfalls ein graues Pulver, dem aber die Formel Cu_5As zukommt. Arsen fällt aus salpeters. Silberoxyd, wie Fischer (2) beobachtet hat, metallisches Silber. Arsenpulver mit essigs. Bleioxyd gekocht fällt kein Blei, auch nicht unter Mitwirkung von essigs. Eisenoxydul. — *Antimon* verhält sich gegen Kupfer-, Silber- und Bleilösungen dem Arsen ähnlich, Analysen der erhaltenen Körper sind nicht mitgetheilt.

Selen. Selensäure.

Fabian (3) hat Beobachtungen über die Selensäure mitgetheilt. Diese wurde im Wesentlichen nach Mitscherlich's (4) Verfahren dargestellt, welches nur inso-

(1) Vgl. Fischer, L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 598. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 598. — (3) Ann. Ch. Pharm. Supplementb. I, 241; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 140. — (4) Vgl L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 668.

Selensäure.

fern modificirt wurde, als rohes schwefelhaltiges Selen unmittelbar in Salpetersäure gelöst und aus der salpetersauren, sowohl Schwefelsäure als Selensäure (welche sich beim Lösen von Selen in Salpetersäure in nicht unerheblicher Menge bildet) haltenden Lösung, nachdem zur Reduction der Selensäure anhaltend mit Salzsäure gekocht worden war, die Schwefelsäure durch salpeters. Baryt ausgefällt wurde. Die mit kohlens. Natron gesättigte Flüssigkeit wird eingedampft, schwach geglüht, und nun, zur Umgehung der von Mitscherlich vorgeschriebenen Reindarstellung des selens. Natrons, die aus selens., salpeters. und salpetrigs. Natron bestehende Masse in Wasser gelöst, zur Zerstörung des salpetrigs. Salzes mit einem gehörigen Ueberschufs von Salpetersäure zum Sieden erhitzt und dann erst mit salpeters. Bleioxyd ausgefällt. Uebereinstimmend mit Wohlwill's Beobachtungen (1) fand Fabian, dafs selens. Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff nur schwer und unvollständig zersetzt wird, und er hält die von Wohlwill (2) gegebene Methode zur Darstellung der Selensäure aus selens. Kupferoxyd für vortheilhafter, als Mitscherlich's Verfahren; 80 Grm. rohen Selens gaben nach ersterer Methode 142, nach letzterer kaum 80 Grm. Selensäurehydrat. Beim Eindampfen der durch Zersetzung des selens. Bleioxyds oder Kupferoxyds mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen verdünnten Selensäurelösung findet stets an den heifsen Wänden spurweise Zersetzung unter Abscheidung von Selen statt, welches sich aber in der concentrirteren heifsen Säure wieder löst, ohne selenige Säure zu bilden. Durch Abdampfen bis 265° erhaltene wässerige Selensäure zeigte das spec. Gew. 2,609 und einen Gehalt von 83,21 pC. SeO_3; der Formel SeO_3, HO entsprechen 87,67 pC. SeO_3; wird die Säure wiederholt möglichst heifs (etwa 240 bis 260°) unter

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 87. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 88.

die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure gebracht und bis auf einige Linien Luftdruck evacuirt, so erhält man eine Säure von 2,627 spec. Gew. mit 85,46 pC. SeO_3, welche Fabian als Selensäurehydrat anspricht.

Thallium.

Crookes (1) hat in dem Selenschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz, wie in mehreren rohen Schwefelsorten ein neues Element entdeckt, das mit Schwefel, Selen und Tellur in eine Gruppe zu gehören scheint und für welches er den Namen *Thallium* (2) vorschlägt. Man erhält es, indem man den Selenschlamm oder auch natürlichen Schwefel fein pulvert, mit dem gleichen Gewicht trockener Soda, dem halben Gewicht Salpeter mischt, das Gemenge nach und nach in einen rothglühenden Tiegel einträgt, bis zum ruhigen Fliefsen der Masse weiter erhitzt und auf eine Platte ausgiefst. Die erkaltete pulverisirte Masse wird mit heifsem Wasser erschöpft, filtrirt, die Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak und Schwefelammonium gekocht, filtrirt, der Rückstand mit einer heifsen Cyankaliumlösung ausgezogen, das Bleibende gut gewaschen, in Königswasser gelöst, und die verdünnte Lösung mit Ammoniak und oxals. Ammoniak gekocht. Wird das Filtrat nun mit stets überschüssig erhaltenem Ammoniak und Schwefelwasserstoff gekocht, so sieht man einen braunen Niederschlag entstehen, welcher gut gewaschen nach Crookes das reine *Thallium* ist. Die kleinste Menge davon bringt in dem Spectrum eine intensiv grüne Linie hervor (3). Das Thallium ist sehr flüchtig, ebenso seine Verbindungen mit Ausnahme der mit den schweren Metallen. Aus seiner Lösung in Salzsäure wird es durch Zink als schwarzes Pulver niedergeschlagen, durch Ammoniak wird die Lösung nicht gefällt, langsam durch Schwefelwasserstoff, der es

(1) In der S. 44 angef. Abhandlung. — (2) Von θαλλός, lat. thallus, ein grüner Zweig; nicht zu verwechseln mit Owen's Thalium. Vgl. Jahresber. f. 1852, 365; f. 1853, 340. — (3) Vgl. S. 44.

aus alkalischer Lösung sofort niederschlägt. Trockenes Chlor greift das Thallium in der Hitze an unter Bildung eines flüchtigen, löslichen Chlorides; schmelzender Salpeter verwandelt es in lösliche Verbindungen.

Jod.

Luchs (1) hat zur Aufarbeitung des aus Jodkalium-mutterlaugen erhaltenen festen Rückstandes eine neue Methode in Anwendung gebracht. $6^1/_4$ Pfund des Mutterlaugensalzes wurden in $12^1/_2$ Pfund Wasser gelöst, 6 Pfund engl. Schwefelsäure nach und nach zugegossen und alsdann $1^3/_4$ Pfund fein gepulvertes saures chroms. Kali zur Flüssigkeit gegeben und tüchtig umgerührt. Fast alles Jod scheidet sich sofort in groben Krystallen ab; oder ($3KJ + KO, 2CrO_3 + 8(SO_3, HO)' = 4(KOSO_3 + HOSO_3) + 3J + Cr_2O_3 + 4HO$). Die überstehende grüne Flüssigkeit hält noch etwas Jod, welches durch Destillation gewonnen wird, wie man auch das zuerst abgeschiedene Jod mit Wasser etwas abwascht und dann im Dampfbad überdestillirt. Die dunkelgrüne Flüssigkeit kann auf schwefels. Kali und Chromoxyd verarbeitet werden.

Schönbein (2) hat Untersuchungen zur näheren Kenntniſs der einfachen Salzbildner bekannt gegeben, aus welchen wir das auf das Jod Bezügliche hier mittheilen. Nach Schönbein's Beobachtungen ist die Annahme, daſs gleiche Aequivalente Jods und gelösten Kali's sich sofort in Jodkalium und jods. Kali umsetzen, nicht richtig; es läſst sich dabei auch die vorübergehende Bildung eines unterjodigs. Salzes nachweisen (3). Die safranartig riechende Lösung zeigt den unterchlorigs. Salzen analoge Eigenschaften, welche sie, sich selbst überlassen allmälig, beim Kochen augenblicklich verliert, indem das sehr unbeständige unterjodigs. Salz in Jodmetall und jods. Salz zerfällt.

(1) Vierteljahresschr. pr. Pharm. X, 586; Dingl. pol. J. CLXII, 375; Chem. Centr. 1861, 894. — (2) J. pr. Chem. LXXXIV, 385; Chem. Centr. 1862, 239, 241, 246; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XII, 387; XIII, 6. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 50.

Jod.

Schönbein theilt aufserdem Versuche mit über das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung freien Kali's zu schützen. Während 10 Grm. Jodwasser durch einen Tropfen einer 10procentigen Kalilösung, und ein Gemisch von 10 Grm. Jodwasser mit gleichviel Kleister (1 pC. Stärke enthaltend) durch vier Tropfen Kalilösung entfärbt werden, so braucht man von letzterer 130 bis 160 Tropfen, wenn das genannte Gemisch vorher mit einem oder zwei Grammen Jodkalium versetzt worden war. Jodwasser mit Stärkekleister gemischt, durch Aetzkali genau entfärbt, wird durch Zusatz von Jodkalium wieder tief blau, wie auch Jodwasser mit so viel Kali versetzt, dafs es Jodkaliumkleister nicht mehr bläut, dies thut, sobald man in das Gemisch Kohlensäure einführt. Eine Lösung von Jodkalium wird durch Zusatz eines gelösten unterchlorigs. Salzes durch freies Jod gelb, welche Farbe erst wieder durch eine gröfsere Menge des unterchlorigs. Salzes verschwindet, und es gelingt dieser Versuch selbst mit einer freies Alkali enthaltenden Jodkaliumlösung. Es ergiebt sich hieraus, dafs freies Jod und Kali bei Anwesenheit von Jodkalium neben einander bestehen können, und Schönbein hält es für möglich, dafs das Jod mit dem genannten Salze eine Art chemischer Verbindung eingehe, welche zwar Kleister noch bläuen könne, aber nicht mehr so leicht wie freies Jod auf Kali einwirke.

Jod und Wasserstoffhyperoxyd wirken nach Schönbein auf einander ein unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Bildung von Jodwasserstoffsäure. Die Bildung dieser Säure ist schon darum auffallend, weil sie sich bekannterweise mit Wasserstoffhyperoxyd unter Ausscheidung von Jod zersetzt. Diese Zersetzung findet aber nach Schönbein's Erfahrungen in stark mit Wasser verdünnten Lösungen nicht mehr statt (1). Läfst man

(1) Schönbein fragt wie die Chemiker, welche das Jod als einen einfachen Körper betrachten, seine Indifferenz gegen Wasser

Jod auf Wasserstoffhyperoxyd einwirken, welches Kali, Natron oder Ammoniak enthält, so erhält man unter stürmischer Entwickelung von Sauerstoffgas eine farblose Lösung; es bildet sich dabei nur Jodkalium (Jodnatrium u. s. w.) ohne eine Spur von jods. oder unterjodigs. Salz. Dafs sich letzteres nicht bildet, erklärt sich leicht aus seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasserstoffhyperoxyd. Für den Vorgang selbst giebt Schönbein, ausgehend von der Ansicht, das Jod sei eine sauerstoffhaltige Verbindung und ein Theil ihres Sauerstoffgehaltes befinde sich im negativ-activen Zustande, folgende Erklärung. Durch das ⊕ des Wasserstoffhyperoxyds wird das ⊖ dem Jod entzogen, es bildet sich O, der austritt, das Jod selbst wird dabei zu einem Oxyde reducirt, welches sich mit dem vorhandenen Kali u. s. w. verbindet und das s. g. Jodkalium u. s. w. bildet. Bringt man Jod zu in Wasser vertheiltem Baryumhyperoxyd, so entsteht unter Entwickelung von Sauerstoffgas Jodbaryum, ohne dafs wie bei der Einwirkung von Jod auf Baryt jods. Salz entsteht (1). Auf Jodstickstoff wirkt das Wasserstoffhyper-

Jod.

und seine Wirkung auf Wasserstoffhyperoxyd erklären wollen. Marignac (N. Arch. ph. nat. XIII, 6), das Princip unterstellend, dafs wenn zwei Körper, welche für sich nicht aufeinander wirken, zusammengebracht werden, das Gemisch sich in vielen Fällen so verhält, als ob es die Producte, welche sich daraus durch gegenseitige Einwirkung bilden können, schon gebildet enthalte, sieht in einem Gemenge von HO_2 und J wie im Jodwasser die nothwendigen Elemente, um unterjodige Säure und Jodwasserstoffsäure zu bilden. Man kann nach Ihm sagen, dafs diese Körper wirklich darin existiren, und dafs jede chemische Ursache, welche ihre Existenz beweise, auch ihre Bildung bestimme. Beim Jodwasser genügt es eine Base zuzufügen, um die genannten Producte wirklich entstehen zu lassen; bei dem Gemisch von HO_2 und J liegt die Ursache in der Gegenwart des HO_2 selbst und in seinem Bestreben, als Antozonid die unterjodige Säure, ein Ozonid, zu zerstören. Die durch dies Bestreben hervorgebrachte wirkliche Affinität bestimmt die Reaction und in Folge davon die secundäre Bildung der Jodwasserstoffsäure. — (1) Auch dieses, nach Schönbein's Theorie vorauszusehende verschiedene Verhalten scheint Ihm nach der heutigen Theorie nicht er-

oxyd unter Entwickelung von Sauerstoff, wenig Stickstoff und Bildung von Jodwasserstoffsäure, Jodammonium, Spuren von Jodsäure, wie Ausscheidung von etwas freiem Jod.

Jodsäure.

Kämmerer (1) hat über das Verhalten der schwefligen Säure und des Stickoxydgases zur Jodsäure Mittheilungen gemacht. — Die bis jetzt einzige bekannte Reaction der schwefligen Säure auf Jodsäure ist die von Gay-Lussac (2) angegebene, nach welcher sich die wässerige Säure mit weniger schwefliger Säure zu Jod und Schwefelsäure, mit mehr zu Jodwasserstoff und Schwefelsäure zersetzt. Die Lösung der Jodsäure in verdünnter Schwefelsäure verhält sich nach Kämmerer ebenso; pulverisirte wasserfreie Jodsäure wird durch schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu Jod und Schwefelsäure zersetzt, während eine Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° von trockener schwefliger Säure eine Zersetzung erleidet. Läfst man aber auf wasserfreie feinpulverisirte Jodsäure bei 100° trockene schweflige Säure längere Zeit einwirken, so entweicht zuerst etwas Jod, unmittelbar darauf nimmt die Jodsäure eine schön hellgelbe Färbung durch ihre ganze Masse hindurch an und ist nun in den äufserst zersetzbaren Körper $5\,JO_5 + SO_3$, das *Schwefel-Jodsäure-Anhydrid* übergegangen. Dies ist eine hellgelbe körnig krystallinische Masse, die sich rasch an der Luft und in Berührung mit

klärbar. Nach Marignac (a. S. 133 a. O.) strebt das Jod bei seiner Einwirkung auf Baryt ein Jodür und ein unterjodigs. Salz zu bilden, lezteres aber, sehr unbeständig, zersetzt sich sofort in Jodür und jods. Salz. Wenn Jod auf Baryumhyperoxyd wirkt, so hat es die Neigung, dieselben Producte und aufserdem freien Sauerstoff zu bilden. Aber das unterjodigs. Salz (Ozonid) zersetzt sich im Augenblick seines Entstehens mit dem Baryumhyperoxyd (Antozonid) unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Jodbaryum. — (1) J. pr. Chem. LXXXIII, 72; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 430; Rép. chim. pure IV, 61. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 684.

Jodsäure.

Wasser unter Ausscheidung von Jod zersetzt. In absolutem Alkohol und in Aether zerfällt die Verbindung einfach in ihre näheren Bestandtheile zu JO_5 und SO_3, und mit alkoholischer Kalilösung giebt sie jods. und schwefels. Kali. Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; Salzsäure löst die Verbindung unter Entwickelung von Chlor zu Chlorjod. — Läfst man die schweflige Säure länger auf die Jodsäure einwirken, als zur Bildung der eben beschriebenen Verbindung nothwendig ist, so tritt rasche Zersetzung ein; es wird viel Jod ausgeschieden, die Masse wird klümperig und haftet an den Gefäfswänden. Bringt man nun die Masse unter eine Glocke über Wasser, läfst einen Tag stehen und wascht alsdann mit Alkohol und mit Wasser aus, so erhält man als Rückstand eine neue Jod-Sauerstoffverbindung J_3O_{13} mit wenig Schwefelsäure verunreinigt. *Die neue Jod-Sauerstoffverbindung* J_3O_{13} ist ein braungelbes Pulver, welches sich an der Luft nicht verändert, aber immer etwas Wasser aus derselben aufnimmt. Von verdünnter Salpetersäure wird sie unter Ausscheidung von Jod gelöst, von rauchender zu Jodsäure oxydirt. Wasser zersetzt sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° rasch unter Bildung von Jod und Jodsäure, ebenso zerfällt sie beim Erhitzen für sich auf 100°. Wässerige Lösungen der Alkalien zersetzen sie unter Freiwerden von Jod und Bildung von jods. Alkali, alkoholische wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein (1), ebenso sind absoluter Alkohol, Aether, Essigäther und Schwefelkohlenstoff selbst in der Siedhitze ohne Einwirkung.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Jodsäure *durch*

(1) Hierdurch unterscheidet sich dieser Körper wesentlich von den sonst ähnlichen Millon'schen Verbindungen JO_4 u. J_5O_{19}, welche mit alkoholischer Kalilösung ziegelrothe, leicht zersetzbare Salze geben. Kämmerer schlägt für die Verbindungen JO_4, J_3O_{13} u. J_5O_{19} einstweilen die Namen Mono-, Tri- und Pentajodoxyd vor.

Jodsäure.

Stickoxydgas nur in wässeriger Lösung reducirt; dieses Gas ist ohne Wirkung auf die wasserfreie Säure und deren Lösung in Vitriolöl. Bei 100° wird die letztere sehr langsam, die wasserfreie Säure aber gar nicht zersetzt.

Der gelbe Körper, welchen Millon (1) durch Einwirkung von Salpetersäuremonohydrat auf fein zertheiltes Jod erhalten und als eine Verbindung von Salpetersäure, Jod und Sauerstoff, in welcher das Verhältniſs der zwei letzteren Elemente ein anderes sei als in der Jodsäure, angesprochen hatte und welchen Berzelius (2) salpeters. Jodoxyd nannte (Jodoxyd = JO_4, Millon's (3) Unterjodsäure), ist von Kämmerer untersucht worden. Er hat denselben einerseits nach Millon's Vorschrift, andererseits durch Einwirkung eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf Jod erhalten. Die gelbe Verbindung (die indessen nicht von anhängender Salpetersäure befreit werden konnte) zersetzt sich beim Trocknen über Kalk unter der Glocke, unter Entwickelung von Stickoxydgas; bei Versuchen, sie im Kohlensäurestrom zu trocknen, zerfiel sie in Unterjodsäure und Stickoxydgas. Verdünnte wässerige Alkali- und Säurelösungen zersetzen die Verbindung ebenso wie Wasser; Salzsäure löst sie unter Chlorentwickelung zu Chlorjod. Alkohol, Aether und Essigäther werden selbst von kleinen Mengen der Substanz heftig, oft unter Feuererscheinung oxydirt. An der Luft zersetzt sich dieselbe bei mittlerer Temperatur bald in Jod, Jodsäure und Salpetersäure; trockene und sehr kalte Luft läſst sie länger unverändert. Concentrirte Schwefelsäure löst den gelben Körper langsam ohne Zersetzung auf; aus dieser Lösung fällt die Substanz zuweilen von selbst aus, leicht aber beim Reiben der Gefäſswände mit einem Glasstabe

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 687. — (2) Berzelius' Jahresber. XXV, 74. — (3) J. pr. Chem. LXXXIII, 65; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 429; Rép. chim. pure IV, 61.

oder beim Zusatz rauchender Salpetersäure. Beim Erhitzen der schwefels. Lösung zum Sieden entweicht viel Stickoxydgas, selbst dann, wenn die Substanz, um die ihr anhängende Salpetersäure zu entfernen, vor ihrer Lösung wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure war gewaschen worden. Kämmerer hält die Verbindung für *Nitrojodsäure*, d. h. für Jodsäure, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Stickoxyd vertreten ist, also $JO_4(NO_2)$.

Jodwasserstoffsäure.

Personne (1) empfiehlt zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure, sich des amorphen Phosphors statt des gewöhnlichen zu bedienen. Man bringt in eine mit Glasstöpsel versehene tubulirte Retorte eine genügende Menge amorphen Phosphors, bedeckt mit einer Schicht Wasser, und fügt Jod zu, während man schwach erwärmt; es entwickelt sich dann ein regelmäfsiger Strom von Jodwasserstoffgas, vollkommen frei von Joddampf.

Jodschwefel.

Lamers (2) hat Mittheilungen über den Dreifach-Jodschwefel SJ_3 gemacht, dessen Krystallform schon vom Rath (3) früher beschrieben hat. Die Krystalle bilden sich stets beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff, bei niedriger Temperatur. Bei längerem Liegen der Krystalle an der Luft verflüchtigt sich das Jod und es bleibt zuletzt ein feines Schwefelskelett von der Form der ursprünglichen Krystalle. Alkohol wie concentrirte Jodkaliumlösung entzieht ihnen das Jod unter Rücklassung von Schwefel; Kalilauge entfärbt sie schon in der Kälte. Versuche, Jodschwefel durch Sublimation eines geschmolzenen Gemisches von Jod und Schwefel darzustellen, führten Lamers zu ähnlichen Resultaten, wie sie schon H. Rose (4) erhalten hatte; eine constante Verbindung liefs sich nicht auf diesem

(1) Compt. rend. LII, 468; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 284; Rép. chim. pure III, 188; J. pr. Chem. LXXXIII, 379. — (2) J. pr. Chem. LXXXIV, 349. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 94. — (4) Pogg. Ann. XXVII, 115.

Jodschwefel. Wege darstellen, und es ergab sich dabei, dafs die Menge des Schwefels in dem erhaltenen Product mit steigender Temperatur immer mehr zunimmt. So erhielt Lamers durch fractionirte Sublimation einer gröfseren Menge Jodschwefel (durch Schmelzen von 1 Aeq. S und 3 Aeq. J erhalten) vier Producte, die 1,0 bis 13,2 pC. Schwefel enthielten. — Lamers hat auch die Zusammensetzung des Niederschlages bestimmt, welchen Grosourdi (1) durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in wässeriges Dreifach-Chlorjod erhielt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine verdünnte wässerige Lösung von Chlorjod-Chlorkalium entstand ein intensiv orangerother Niederschlag, der sich schnell zu einer schwarzen zähen Masse zusammenballte und nach dem Trocknen sich als Drittel-Jodschwefel S_3J erwies ($KCl, JCl_3 + 3 HS = S_3J + 3 HCl + KCl$). Amorphe schwarzbraune Masse, schmilzt etwas über 60°, giebt an Jodkaliumlösung ihr Jod nur theilweise ab, an der Luft verliert sie langsam Jod und wird heller von Farbe. Beim Fällen von Fünffach-Chlorjod mit Schwefelwasserstoff, wie auch beim Versetzen einer Lösung von Jod in Jodkalium mit wenig Schwefelwasserstoff, erhält man röthlichen Jodschwefel, der nur geringe Spuren Jod enthält.

Guthrie (2) hat Jodschwefel S_2J in schönen Krystallen erhalten beim freiwilligen Verdunsten der durch Umsetzung von Jodäthyl mit Chlorschwefel (S_2Cl) erhaltenen Flüssigkeit ($C_4H_5J + S_2Cl = C_4H_5Cl + S_2J$). Um indessen die bei der Bildung störenden Einflüsse der Feuchtigkeit der Luft zu vermeiden, ist es am Besten, das Gemenge von Chlorschwefel und einem kleinen Ueberschufs von Jodäthyl in einem zugeschmolzenen Glasrohr 12 Stunden sich selbst zu überlassen, nach dieser Zeit das Chlor-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 694. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 57; Ann. Ch. Pharm. CXX, 352; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 199; Rép. chim. pure IV, 95; Chem. News III, 156.

äthyl und den Ueberschufs an Jodäthyl zu verjagen, wo dann der Jodschwefel in schönen völlig reinen Tafeln krystallisirt zurückbleibt. Statt des Jodäthyls kann auch Jodmethyl oder Jodamyl angewendet werden.

Chlorjod.

Kämmerer (1) hat die aus dem flüssigen Einfach-Chlorjod sich manchmal ausscheidenden rothen Octaëder untersucht, welche man bisher für eine allotropische Modification desselben hielt und hat gefunden, dafs dieselben *Vierfach-Chlorjod* JCl_4 sind. Sie entstehen, indem aus vier Moleculen JCl drei Atome Jod ausscheiden und in dem übrigen Chlorjod der Mutterlauge gelöst werden.

Jodkalium.

Mohr (2) hat Mittheilungen über das *Jodkalium* gemacht, und zwar über die Verunreinigungen des käuflichen wie über die Herstellung eines reinen Productes. Das durchsichtige s. g. deutsche Jodkalium kann rein sein, da nach Mohr möglichst reine Jodkaliumlösungen bei ruhiger Krystallisation stets harte durchsichtige, niemals porcellanartige Krystalle liefern. Das s. g. Pariser porcellanartige Jodkalium, meist für das reinste gehalten, enthält stets merkbare Mengen von kohlens. Kali, welchen es seine Zerbrechlichkeit und immer merklich alkalische Reaction verdankt. Reines Jodkalium reagirt neutral, ebenso die Lösung des käuflichen in 36procentigem Weingeist, weil das kohlens. Kali ungelöst bleibt. Mohr bespricht weiter die Verunreinigung des Jodkaliums mit Jodsäure, empfiehlt zur Zerstörung dieser die Anwendung von Jodeisen und schliefst mit einer Betrachtung über die besten Methoden zur Bereitung des Jodkaliums. — Wittstein (3) behauptet gegen Mohr, dafs ein porcellanartiges Jodkalium chemisch rein sein könne, denn das porcellanartige Ansehen rühre lediglich daher, dafs man das Salz in der Wärme während des Abdampfens krystallisiren lasse. —

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 83; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 480. — (2) N. Repert. Pharm. X, 145; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 537; J. pharm. [3] XL, 157, 431. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 596.

Jodkalium. Auch Erlenmeyer (1) bemerkt, dafs sich das porcellanartige Ansehen des Jodkaliums nicht allein durch Verunreinigungen erklären lasse, sondern dafs die Art der Krystallisation wesentlich auf das Ansehen des Productes influire. Läfst man Jodkalium aus möglichst reinen Lösungen bei vollkommener Ruhe krystallisiren, so erhält man nicht immer harte durchsichtige Krystalle; es gelingt leicht, als ersten Anschufs völlig undurchsichtige porcellanartige Krystalle zu erhalten, wenn man die Lösung möglichst stark eindampft und dann sehr allmählig abkühlt. Andererseits ist es E. gelungen, aus einer viel kohlens. Kali enthaltenden Lösung von Jodkalium durchsichtige, glasglänzende Krystalle darzustellen, welche viel kohlens. Kali enthielten und bald zerflossen.

Nach Piffard (2) erhält man beim Glühen einer Mischung von gleichen Theilen Jodkalium und Magnesia, Kieselerde, Borsäure oder Baryt unter starker Entwickelung von Joddämpfen eine Masse, die mit Wasser behandelt eine Lösung liefert, welche mit essigs. Bleioxyd nur eine geringe Fällung giebt, und weniger leicht krystallisirt als eine Lösung von gewöhnlichem Jodkalium. Er schliefst hieraus, das in der Lösung vorhandene Jodid enthalte weniger Jod, wie das Jodkalium. Bromkalium soll sich ähnlich verhalten.

Der im vorigen Jahresbericht gegebenen Notiz Baudrimont's (3), in welcher dieser sich dahin aussprach, dafs eine Lösung von Jod in Jodkalium keine Verbindung von Kalium mit mehr Jod, als im gewöhnlichen Jodkalium vorhanden sei, enthalte, hat aufserdem Piffard (4) einige Versuche entgegengestellt, welche die dort ausgesprochene Ansicht widerlegen sollen. Er hat Lösungen von 1 und 2 Aeq. Jod in wässerigem Jodkalium mit essigs. Bleioxyd

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 544. — (2) Chem. News III, 82; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 110; vgl. Jahresber. f. 1859, 96. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 94. — (4) Chem. News III, 51; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 151.

gefällt und dunkelgefärbte Niederschläge erhalten, welche Er für die entsprechenden Bleijodverbindungen hält. Den in der Lösung mit 2 Aeq. Jod erhaltenen Bleiniederschlag hat Er getrocknet und auf 71° erhitzt, ohne Jodentwickelung wahrzunehmen. Auch durch Lösungsmittel konnte kein Jod ausgezogen werden. Auch Brom und Jod in gleicher Weise mit den entsprechenden Kaliumverbindungen zusammengebracht lieferten Ihm mit essigs. Bleioxyd rothbraune bis braune Niederschläge, die er ebenfalls für Bleiverbindungen entsprechender höherer Bromide und Chloride ansieht. Er schliefst aus seinen Versuchen, dafs Jod und Brom sich mit Jodkalium und Bromkalium mit Hülfe von Wasser verbinden und zwar beide in zwei bestimmten Verhältnissen (1).

Chlor. Unterchlorige Säure.

Brunner (2) empfiehlt die unterchlorige Säure als Oxydations- und Aufschliefsungsmittel gewisser Mineralien. 1 Th. fein gepulverten Chromeisensteins wird mit 8 Th. chlors. Kali gemengt, in einem möglichst flachen Gefäfse mit einem erkalteten Gemisch aus 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser unter öfterem Umrühren 24 Stunden ohne zu erwärmen stehen gelassen; nun wird gelinde erwärmt, die Masse längere Zeit mit Wasser bei gelinder Wärme digerirt, filtrirt, wobei sich dann alles bis auf etwas Kieselsäure löst. Ebenso können auch Molybdänglanz und Uranpecherz aufgeschlossen werden; nur mufs hierbei zur Vermeidung heftiger Explosionen die Schwefelsäure mit ihrem zwei- bis dreifachen Volum Wasser verdünnt werden.

(1) Erlenmeyer (Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 152) macht die richtige Bemerkung, dafs Piffard wohl nur verschiedene Gemenge von Bleihyperoxyd mit Jodblei, Bromblei und Chlorblei unter Händen gehabt haben möge und dafs es darum begreiflich sei, dafs der Niederschlag aus der Jodflüssigkeit bei 71° kein Jod ausgegeben. Es mufs hier auch bemerkt werden, dafs Piffard Analysen seiner Producte überall nicht ausgeführt hat. — (2) Dingl. pol. J. CLIX, 357; Rép. chim. appliquée 1861, 242.

Nach Schützenberger (1) absorbirt wasserfreie Schwefelsäure die wasserfreie unterchlorige Säure unter Bildung einer dunkelrothen Flüssigkeit, von welcher man den Ueberschufs der letzteren Säure abdestilliren kann, ohne dafs sich Chlor entwickelt; aber bei höherer Temperatur tritt plötzlich Zersetzung ein. Wie Er hierüber weiter (2) mittheilt, erhält man bei dem Sättigen von wasserfreier Schwefelsäure (von letzterer seien zweckmäfsig höchstens 5 bis 6 Grm. anzuwenden, die geringsten Spuren von Feuchtigkeit sorgfältigst zu vermeiden) mit unterchloriger Säure eine dunkelrothe dickliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer Masse hellrother feiner Nadeln erstarrt; letztere schmelzen bei etwa 55°, werden durch Wasser sofort zu Schwefelsäure und unterchloriger Säure zersetzt, wirken als kräftiges Oxydationsmittel auf Zucker, Alkohol und andere organische Substanzen unter Erglühen, auf Jod unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Jodsäure ein. Bei raschem Erhitzen dieser Verbindung, für welche Schützenberger die Zusammensetzung $4SO_3, ClO$ fand, detonirt dieselbe. — Läfst man unterchlorige Säure sich in flüssiger schwefliger Säure verdichten, so tritt, sobald das die Flüssigkeit enthaltende Gefäfs aus der Kältemischung genommen wird, eine sehr lebhafte Reaction ein, wobei sich viel Chlor entwickelt und eine rothe dickflüssige Substanz zurückbleibt, welche wasserfreie Schwefelsäure und unterchlorige Säure in einem noch nicht ermittelten Verhältnifs enthält.

Unterchlorigs. Salze.

Die Annahme, dafs Chlor bei seiner Einwirkung auf wässeriges Ammoniak diesem Wasserstoff entziehe und den Stickstoff unter Bildung von Chlorammonium frei mache,

(1) Compt. rend. LII, 135; J. pharm. [3] XXXIX, 199; Rép. chim. pure III, 145; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 138; Ann. Ch. Pharm. CXX, 113; Chem. Centr. 1861, 251; Chem. News III, 225; Phil. Mag. [4] XXI, 497. — (2) Compt. rend. LIII, 538; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 5; Chem. Centr. 1862, 207.

Unter-chlorigs. Salze.

erklärt nach Schönbein (1) den Vorgang nicht vollständig. Es bildet sich nach Ihm dabei auch ein unterchlorigs. Salz, denn wenn man Chlorwasser mit Ammoniakflüssigkeit schwach übersättigt, so zeigt die Flüssigkeit einige Zeit hindurch Geruch und Geschmack von unterchlorigs. Salzen, deren Eigenschaften sie auch besitzt. Sie bläut Jodkaliumkleister und Guajactinctur, entfärbt Indigosolution, welche Eigenschaften sich selbst überlassen sie nach und nach unter noch merklicher Entwickelung von Stickgas, bei Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd unter starker Sauerstoffentwickelung verliert. Das entstehende unterchlorigs. Ammoniak ist sehr unbeständig und zersetzt sich gröfstentheils sofort unter Bildung von Chlorammonium, Chlorwasserstoff, Wasser und Stickgas, welches bei der eben genannten Reaction also nicht unmittelbar aus dem Ammoniak entbunden wird, sondern als secundäres Product auftritt. Die Bildung von wenig chlors. Salz läfst sich bei dieser Reaction auch nachweisen. Brom und Jod wirken auf Ammoniak im Ueberschufs in derselben Weise, unter vorübergehender Bildung eines unterbromigs. resp. unterjodigs. Salzes (2).

Fresenius (3) hat durch F. Rose Versuche über das Verhalten des Chlorkalks bei nach und nach erfolgender Behandlung mit Wasser anstellen lassen und daran Bemerkungen über die Constitution des Chlorkalks geknüpft. Der angewandte Chlorkalk war aus der Mitte eines fünf Centner haltenden Fasses genommen und hatte folgende Zusammensetzung : Unterchlorigs. Kalk 26,72, Chlorcalcium 25,51, Kalk 23,05, gebundenes Wasser und Feuchtigkeit 24,72. Da sich der Chlorkalk auf einem Filter nicht auswaschen liefs, so wurden 50 Grm. desselben wiederholt

(1) In der S. 131 angef. Abhandl. — (2) Vgl. analoge Beobachtungen in L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 54, 105, 109. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 317; Dingl. pol. J. CLXI, 444; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 436; Pharm. J. Trans. [2] III, 388.

mit neuen Mengen Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, auf einem Faltenfilter abtropfen gelassen und die einzelnen Filtrate sofort analysirt. Aus den in der Originalabhandlung mitgetheilten Versuchsreihen ergiebt sich nun, dafs das Chlorcalcium schon bei der ersten, der unterchlorigs. Kalk aber erst bei der dritten Anreibung vollständig in Lösung kam, und man mufs daher annehmen, beide Salze seien nur gemengt oder in einer Verbindung vorhanden, welche durch Wasser sofort in Chlorcalcium und unterchlorigs. Kalk zersetzt wird. Das im Chlorkalk enthaltene Kalkhydrat glaubt Fresenius mit dem Chlorcalcium zu basischem Chlorcalcium verbunden, und erklärt hieraus, warum 4 Aeq. festes Kalkhydrat nur 2 Aeq. Chlor aufnehmen (1). Die basische Verbindung zersetzt sich mit Wasser in Chlorcalcium und Kalkhydrat. Fresenius hält den Chlorkalk hiernach für ein Gemenge von 1 Aeq. CaO, ClO mit 1 Aeq. basischem Chlorcalcium von der Formel CaCl, 2CaO + 4aq. Das bei Wassereinwirkung aus dem basischen Chlorcalcium ausgeschiedene Kalkhydrat übt unverkennbar eine gewisse Kraft der Anziehung auf das Chlorcalcium wie auf den unterchlorigs. Kalk aus, daher man bei Chlorkalkprüfungen nur dann ein richtiges Resultat erhält, wenn man die durch Abreiben und Schütteln mit Wasser dargestellte gleichmäfsige Milch verwendet.

Kunheim (2), wie auch G. Gräfe (3), haben Fälle von freiwilliger Zersetzung des Chlorkalks beschrieben.

Ueberchlorsäure.

Roscoe (4) hat die Ueberchlorsäure, deren Hydrate, und einige Salze derselben untersucht. Die Säure wurde

(1) Vgl. Bolley im Jahresber. f. 1859, 138. — (2) Dingl. pol. J. CLXII, 158; Chem. Centr. 1861, 910. Barreswil's Vorschlag (Jahresber. f. 1860, 96), diese Selbstzersetzung durch Festzusammendrücken des fein gemahlenen Chlorkalks zu vermeiden, ist nach Kunheim wirkungslos. — (3) Arch. Pharm. [2] CVIII, 278. — (4) Chem. News IV, 155; Pharm. J. Trans. [2] III, 284; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 44; ausführlich Ann. Ch. Pharm. CXXI, 346; hieraus im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXV, 235.

Ueberchlorsäure.

dargestellt durch Kochen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit chlors. Kali. Nach dem Erkalten wurde die decantirte Flüssigkeit durch Kochen concentrirt, von dem sich wieder abscheidenden Kieselfluorkalium abgegossen, wieder concentrirt und dies wiederholt, bis sich dichte weiſse Dämpfe von Ueberchlorsäure zeigten, dann destillirt und das Destillat mittelst überchlors. Silberoxyds und überchlors. Baryts von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure befreit. 4 Kilogrm. chlors. Kali lieferten etwa 500 Grm. reine concentrirte wässerige Säure. Wird die wässerige Säure mit dem 4fachen Volum concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, so fängt bei 110° Zersetzung an, dichte weiſse Dämpfe gehen weg und eine leicht bewegliche gelbe Flüssigkeit geht über, es ist dies *Ueberchlorsäure* ClO_7, HO. Die Temperatur steigt nach und nach bis 200°, wo dicke ölige Tropfen übergehen, die, sobald sie mit der Ueberchlorsäure zusammenkommen, zu einer krystallinischen Masse, der gewässerten Ueberchlorsäure ClO_7, HO + 2HO, erstarren. Die *Ueberchlorsäure* (1) ClO_7, HO erhält man noch besser durch Destillation von 1 Th. überchlors. Kali mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, bis die übergehenden Tropfen in der Vorlage nicht mehr erstarren. Bei vorsichtigem Erhitzen der erhaltenen Krystalle in einer Retorte, tritt bei 110° die oben beschriebene Zersetzung ein und man erhält die Ueberchlorsäure farblos; sobald sich Krystalle im Retortenhalse zeigen, unterbricht man die Destillation. Die reine farblose Ueberchlorsäure färbt sich bald, sogar unter Lichtabschluſs dunkler, und im Verlauf von 1 bis 2 Wochen zersetzt sie sich plötzlich unter Explosion. Sie wird noch nicht fest bei − 35°; ihr spec. Gew. bei 15,5°

(1) Die Zusammensetzung der Säure wurde ermittelt, indem einmal eine gewogene Menge derselben in das Kalisalz verwandelt, dies gewogen und darin Kalium, Chlor und Sauerstoff bestimmt wurde; dann indem die Menge Baryt bestimmt wurde, die eine gegebene Menge der Säure neutralisirte.

Ueberchlorsäure.

ist = 1,782; ihr Dampf ist durchsichtig und farblos, an feuchter Luft unter Wasseranziehung dicke weifse Nebel bildend. Die Säure läfst sich nicht ohne Zersetzung destilliren; für sich erhitzt färbt sie sich dunkler, bei 75° beginnt sie sich zu zersetzen, bei 92° stöfst sie dicke weifse Dämpfe aus, es entwickelt sich ein wie Unterchlorsäure riechendes Gas, und es destillirt eine kleine Menge einer wie Brom gefärbten explosiven Flüssigkeit über; bei weiterem Erhitzen tritt Explosion ein. Mit Wasser zusammengebracht verursacht die Säure Zischen und bedeutende Erwärmung. Die Ueberchlorsäure explodirt fast ebenso heftig wie Chlorstickstoff, wenn man sie auf Kohle oder Aether oder sonstige organische Substanzen träufelt. Mit Alkohol mischt sie sich ruhig unter Erwärmen und beim Erwärmen bildet sich Aether, indessen tritt dabei auch manchmal Explosion ein. Auf der Haut erzeugt die Säure sehr bösartige Wunden. — Die von Serullas (1) entdeckte krystallisirte Säure hat die Zusammensetzung ClO_7, HO + 2 HO. Man erhält sie am besten rein, indem man die concentrirte reine Säure vorsichtig mit so viel Wasser mischt, dafs die Mischung beim Erkalten erstarrt. Die so erhaltenen gelblichen Krystalle bleichen am Sonnenlicht sehr schnell. Lange seideglänzende Nadeln, welche an feuchter Luft rauchen und rasch zerfliefsen; der Schmelzpunkt ist 50°, spec. Gew. der geschmolzenen Säure bei 50° = 1,811. Bei 110° zerfällt die gewässerte Säure in Ueberchlorsäure, welche destillirt, und in farblose wässerige Säure, welche bei 203° übergeht. Die krystallinische Säure zeigt dieselben Reactionen wie die reine Säure, wirkt aber mit geringerer Heftigkeit ein. — Wird verdünnte wässerige Ueberchlorsäure destillirt, so geht erst Wasser über, dann kommt verdünnte Säure, die Temperatur steigt auf 203° und nun destillirt eine dem Vitriolöl ähnliche Flüssigkeit, welche 72,3 pC. ClO_7, HO enthält. Der Zusam-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 786 ff.

mensetzung ClO_7, HO + 4 HO entsprechen 73,6 pC. ClO_7, HO. Die bei Zersetzung der gewässerten Säure rückständige Säure kocht ebenfalls bei 203° und hat dieselbe Zusammensetzung, wie die durch Concentration der wässerigen Säure erhaltene. — Roscoe hat auch einige Salze der Ueberchlorsäure analysirt. Die Ueberchlorsäure wurde als Kalisalz bestimmt (1). *Ueberchlors. Ammoniumoxyd* NH_4O, ClO_7; nicht zerfliefslich und leicht in grofsen Krystallen zu erhalten. *Ueberchlors. Kupferammonium* NH_4O, ClO_7 + NH_3CuO, HO; durch Lösen von kohlens. Kupfer in Ueberchlorsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Ueberschichten der Lösung mit Alkohol, in kleinen dunkelblauen Krystallen erhalten. Nicht zerfliefslich; zerfällt an der Luft zu grünem Pulver; die concentrirte wässerige Lösung wird durch Kochen vollständig zersetzt in freies Ammoniak, überchlors. Ammoniumoxyd und schwarzes Kupferoxyd. *Ueberchlors. Eisenoxydul*, FeO, ClO_7 + 6 HO; durch Lösen von Eisen in verdünnter Ueberchlorsäure; kleine grünlichweifse, sehr zerfliefsliche Krystalle, die weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch bei 100° Wasser verlieren, stärker erhitzt sich zersetzen. *Ueberchlors. Quecksilberoxydul* Hg_2O, ClO_7 + 6 HO; durch Lösen von Quecksilberoxydul in der Säure; sehr zerfliefslich; verliert weder im luftleeren Raum, noch bei 100° Wasser. Ebenso verhält sich das *überchlors. Bleioxyd* (2) 2 (PbO, ClO_7) + 6 HO, dargestellt durch Lösen von kohlens. Bleioxyd in der Säure.

Chlormetalle.

R. Weber (3) hat die Einwirkung des Chlors auf

(1) Ueberchlors. Kali löst sich in absolutem Alkohol ebensoviel wie kohlens. Baryt in Wasser; enthält der Alkohol geringe Mengen essigs. Kali's, so ist das überchlors. Salz fast absolut unlöslich. — (2) Sowohl das überchlors. Quecksilberoxydul wie das Bleisalz bezeichnet Serullas (vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 140, 523) als nicht zerfliefslich. Ueber das überchlors. Bleioxyd vgl. auch Jahresber. f. 1855, 398. — (3) Pogg. Ann. CXII, 619; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 376; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 427; Rép. chim. pure III, 292.

Chlormetalle. Metalloxyde untersucht. Seine Versuche, welche zum Theil schon früher Bekanntes bestätigen, widerlegen zunächst die Annahme, dafs Thonerde und Kieselerde durch Chlor allein, ohne Zusatz von Kohle, nicht verändert werden; beide Erden (Thonerde leichter) werden im völlig trockenen Zustande durch vollkommen trockenes Chlorgas in starker Rothglühhitze unter Bildung der Chloride zersetzt. Man erhält indessen von den letzteren nur verhältnifsmäfsig geringe Mengen, und die nothwendige Temperatur ist weit höher als bei Mitwirkung von Kohle. Wird *reiner Baryt* in einem Kugelrohre dem Chlorstrom ausgesetzt und an einer Stelle bis fast zum Glühen erhitzt, so geht die Zersetzung von hier unter glänzender Feuererscheinung durch die ganze Masse fort und es bleibt zusammengesintertes Chlorbaryum. *Strontian und Kalk* verhalten sich ebenso, letzterer erglüht weniger lebhaft als Baryt. *Magnesia* erglüht nicht, sie bedarf einer weit höheren Temperatur zur Zersetzung. Scharf getrocknetes *kohlens. Manganoxydul* im Chlorstrom gelinde erhitzt, färbt sich schnell braun, bald schwarzbraun und enthält jetzt Manganchlorür neben einem höheren Oxyde des Mangans; bei stärkerem Erhitzen wird dies zum gröfsten Theil in Manganchlorür verwandelt. *Eisenoxyd* wird selbst bei hoher Temperatur nur langsam zersetzt, unter Sublimation kleiner feiner Blättchen von Eisenchlorid. *Kohlens. Nickeloxydul* im Chlorstrom erhitzt zersetzt sich dagegen leicht und schnell unter Bildung eines Sublimats von gelben zarten Blättchen des Chlorürs. *Kobaltoxydoxydul* wird schwerer zerlegt; *Zinkoxyd* und *Cadmiumoxyd* werden sehr leicht in die Chlormetalle verwandelt, welche überdestilliren. *Zinnoxydul* verglimmt im Chlor zu Zinkoxyd und Chlorid, bei Rothgluth wird dann das Zinnoxyd, selbst Zinnasche und Zinnsteinpulver, unter Bildung von Chlorid zersetzt. *Bleioxyd* und *Mennige* werden leicht und vollständig in Chlorblei verwandelt. *Molybdänsäure* verdampft im Chlorstrom und wird zum grofsen Theil in Acichlorid verwandelt. *Wolfram-*

Chlormetalle.

säure zersetzt sich langsam beim Glühen und giebt neben Acichlorid geringe Mengen von Chlorwolfram, dessen rothe Nadeln dem ersteren beigemengt sind. *Arsenige Säure* vollständig trocken liefert beim gelinden Erhitzen Chlorarsen und läſst eine zusammengesinterte Masse von gröſstentheils wasserfreier Arsensäure, die dann beim stärkeren Erhitzen ebenfalls in Chlorarsen verwandelt wird. *Antimonoxyd* verhält sich ähnlich; es entsteht anfangs Dreifach- oder Fünffach-Chlorantimon und antimons. Antimonoxyd, welches bei verstärkter Hitze in Chlorid übergeht. *Reine Antimonsäure* wird in höherer Temperatur gleichfalls vom Chlor zerlegt. Das Verhalten des *Chromoxyds* ist verschieden, je nachdem das wenig erhitzte lösliche oder das verglimmte Oxyd dem Versuche unterworfen wird. Das erstere wird bei einer Temperatur, bei welcher das Verglimmen noch nicht eintritt, leicht unter Bildung von Acichlorid zersetzt, das letztere bildet erst bei Rothglühhitze Dämpfe von Acichlorid, und etwas violettes Chlorid setzt sich in der Röhre an.

H. Kunheim (1) hat Untersuchungen über die Einwirkung des Wasserdampfes auf Chlormetalle bei hoher Temperatur bekannt gemacht. Es ergiebt sich aus denselben, daſs die Chlorverbindungen der eigentlichen Metalle, mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle, des Baryums und des Quecksilbers, sämmtlich durch Wasserdampf zerlegt werden. Die Chloride der schweren Metalle, besonders der flüchtigen, sind leicht und unmittelbar durch Wasserdampf zersetzbar, unter Entwickelung von Salzsäure bleiben meist die entsprechenden Sauerstoffverbindungen zurück. Eisenchlorür läſst Eisenoxydoxydul, Manganchlorür schwarzes Mangansuperoxydoxydul oder Oxydoxydul, Chlorwismuth ein gelbes unkrystallinisches Oxychlorid $BiCl_5 + 4\,BiO_3$, Uranchlorür Uranoxydoxydul

(1) Ueber die Einwirkung des Wasserdampfes auf Chlormetalle bei hoher Temperatur (Inauguraldissertation), Göttingen 1861.

Chlormetalle. zurück. Chromchlorid liefert grünes schwer lösliches Oxyd, wird aber gleichzeitig mit den Wasserdämpfen Luft über das Chlorid geleitet, so erhält man ein Product, welches theilweise aus chroms. Chromoxyd besteht. Chloraluminium wie auch Chlormagnesium (1) werden ebenfalls rasch unter Bildung von Salzsäure und der Oxyde zerlegt. Das Chlorcalcium (2) und Chlorstrontium erleiden schon schwieriger eine Zersetzung, während das Chlorbaryum (3) durch Wasserdampf allein keine Zersetzung erleidet, sondern die Gegenwart von Kieselsäure erfordert. Ebenso werden Chlornatrium und Chlorkalium nur bei Gegenwart von Kieselsäure durch Wasserdampf zersetzt, während das Chlorlithium ohne Mitwirkung der letzteren langsam zersetzt wird, sich sonach ähnlicher den Erdalkalimetallen als den Alkalimetallen verhält.

Deherain (4) hat Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorüre bekannt gemacht. Werden die von Kane (5) früher erhaltenen Verbindungen von *Zinkchlorür mit Ammoniak* $ZnCl, 2NH_3$; $ZnCl, NH_3$ und $2ZnCl, NH_3$ mit Salzsäure behandelt, so erhält man die Doppelchlorüre $ZnCl, 2NH_4Cl$; $ZnCl, NH_4Cl$ (6) und $2ZnCl, NH_4Cl$, von welchen ersteres in gezähnelten Nadeln, das letztere in perlmutterglänzenden Schüppchen oder Nadeln krystallisirt. Rose's (7) Zinnammoniumchlorid $SnCl_2, NH_3$ mit Salzsäure behandelt liefert das bekannte Doppelchlorid $SnCl_2, NH_4Cl$. – Schmilzt man *Chlorantimon* $SbCl_3$ in Ammoniakgas und läfst es darin erkalten, so absorbirt es dasselbe reichlich und man erhält nach Rose die Verbindung $SbCl_3, NH_3$, welche mit Salzsäure behan-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl., II, 237. — (2) Daselbst II, 204. — (3) Daselbst, II, 157; auch Berzelius' Jahresber. XIX, 234. — (4) Compt. rend. LII, 734; Bull. soc. chim. 1861, 51; im Ausz. Rép. chim. pure 1861, 215. — (5) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 39. — (6) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 40; vgl. auch Jahresber. f. 1857, 218. — (7) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 88.

delt Deherain das Doppelchlorid $SbCl_3$, NH_4Cl in langen weifsen, concentrisch gruppirten, wenig beständigen, sehr zerfliefslichen Nadeln lieferte. Leitet man Ammoniakgas in geschmolzenes Dreifach-Chlorantimon, oder auch in erwärmtes Fünffach-Chlorantimon, so erhält man den gelblichweifsen, kaum krystallinischen, flüchtigen und unbeständigen neuen Körper $SbCl_3$, $2 NH_3$, welcher mit Salzsäure behandelt Jacquelin's (1) $SbCl_3$, $2 NH_4Cl$ ergiebt. — Das *Antimonchlorid* $SbCl_5$ giebt mit Ammoniak ebenfalls zwei Verbindungen, eine rothe, welcher die Formel $SbCl_5$, $3 NH_3$ (2) zukommt, und die mit Salzsäure $SbCl_5$, $3 NH_4Cl$ in rothen hexagonalen Plättchen liefert. Diese letztere Verbindung kann auch auf andere Weise erhalten werden. Beim starken Erhitzen des Körpers $SbCl_5$, $3 NH_3$ in einer Retorte erhält man eine Flüssigkeit, welche in Nadeln erstarrt, wahrscheinlich $SbCl_3$, NH_4Cl; gleichzeitig sublimiren rothe Blättchen von $SbCl_5$, $3 NH_4Cl$. Auch beim Abdampfen von Rückständen der Schwefelwasserstoffbereitung aus Salzsäure und Schwefelantimon erhält man den rothen Körper. Wird beim Einleiten des Ammoniakgases in Fünffach-Chlorantimon die Retorte nicht abgekühlt, so wird durch die statthabende Erhitzung die Verbindung $SbCl_5$, $3 NH_3$ zersetzt und man bekommt nur $SbCl_3$, $2 NH_3$. — Bei der Bildung des rothen $SbCl_5$, $3 NH_3$ tritt noch eine weifse flüchtige Substanz $SbCl_5$, $4 NH_3$ auf, welche sich in Salzsäure löst und ein röthlichgelbes, in Würfeln oder regulären Octaëdern krystallisirendes Salz $SbCl_5$, $4 NH_4Cl$ ergiebt. Dasselbe Salz wird auch erhalten durch Behandeln von Fünffach-Chlorantimon mit Salmiak, oder durch Lösen von $SbCl_3$, NH_3 in Wasser und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit. — Deherain bespricht die Constitution der beschriebenen Verbindungen, verschiebt indessen die endgültige Entscheidung der ein-

Chlormetalle.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 793. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 792, 793.

schlägigen Fragen bis zur Beendigung seiner weiteren, über diese Körper auszuführenden Untersuchungen.

Stickstoff. Stickoxydul. Die Entwickelung von Stickoxydul aus verdünnter Salpetersäure und Zink läfst sich nach H. Schiff (1) sehr befördern, wenn man verdünnte Schwefelsäure zufügt. Für gewöhnliche Zwecke hinreichend rein erhält man das Gas am besten, wenn man ein Gemenge gleicher Volume concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure und 9-10mal so viel Vol. Wasser auf Zink einwirken läfst und das Gas durch Eisenvitriollösung wascht.

Stickoxyd. A. Rebling (2) hat über die s. g. Bleikammer-Krystalle Untersuchungen angestellt. Nach einer Uebersicht des bis jetzt über die Verbindungen der Schwefelsäure mit den Oxydationsstufen des Stickstoffs Bekannten geht er zu der Beschreibung seiner Versuche über. Er hat die Krystalle durch Einleiten von trockenem Sauerstoffgas, Stickoxyd und schwefliger Säure in einen mit Wasser benetzten Cylinder, oder unter directer Anwendung von Schwefelsäurehydrat erhalten (3). Beim Zutropfen von Wasser lösen sich die Krystalle unter stürmischer Zersetzung und Entweichen rother Dämpfe zuerst zu einer violetten Flüssigkeit, die mit mehr Wasser grün wurde. Sie roch nach salpetriger Säure, wurde beim Kochen farblos und färbte selbst nach dem Kochen Eisenvitriollösung stark braun. Die Bleikammerkrystalle enthalten also eine höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs, als Stickoxyd. Bei 50° schmelzen sie unter Entwickelung rother Dämpfe; wird das Schmel-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 84; Rép. chim. pure III, 466; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 64. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XXVII, 211. — (3) Unterbricht man, wenn die Krystalle sich schon zu bilden anfangen, den Zutritt des Sauerstoffs, so werden Krystalle wie Flüssigkeit violett, welche Färbung beim erneuten Zuleiten von Sauerstoff wieder verschwindet. Diese Färbung konnte hier nicht von übergerissenem salpeters. Kupferoxyd herrühren. Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 857; auch Graham-Otto's Lehrb. d. Chem, 4. Aufl., II, Abth. 1, 291.

zen in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen vorgenommen, so nimmt die Flüssigkeit beim Erkalten die rothen Dämpfe wieder auf, worauf wieder Krystallisation eintritt. Rebling's Analysen der Krystalle, obgleich unter sich übereinstimmend, gestatteten nicht die Ableitung einer Formel.

Salpetrige Säure.

Nach Böttger (1) bilden sich beim Verbrennen von Wasserstoff wie kohlenwasserstoffhaltiger organischer Stoffe in atmosphärischer Luft, neben Wasser und Kohlensäure jedesmal auch geringe Mengen von salpetrigs. Ammoniak; vgl. auch S. 154.

Untersalpetersäure.

Lenssen (2) hat eine eigenthümliche Reaction der Untersalpetersäure gegenüber dem Kupferoxydul beschrieben. Versetzt man nämlich die ziemlich verdünnte, stark mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte Lösung des Kupferchlorürs mit einem Tropfen rother rauchender Salpetersäure oder einer Lösung von salpetrigs. Kali, so entsteht eine tief indigblaue Färbung, welche beim Erhitzen mit Alkali wieder verschwindet. Die Reaction hat weniger zur Erkennung von Kupferoxydul, als zur Nachweisung von Untersalpetersäure Werth. — Lenssen widerspricht auch der Angabe Péligot's (3), dafs Stickoxyd mit Eisenoxydul eine schwarze Verbindung bilde. Reines Stickoxydgas in frisch bereitete Eisenoxydullösung bei völligem Abschlufs der Luft geleitet, ergab nicht die geringste Färbung, die aber sofort beim Zutritt der Luft eintrat; Kupferchlorür verhält sich ebenso. Flüssigkeiten, welche Untersalpetersäure enthalten, geben mit beiden Salzen sofort

(1) Jahresber. d. Frankf. physikal. Vereins f. 1860-1861, 68; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 663; Dingl. pol. J. CLXIII, 63; J. pr. Chem. LXXXV, 396. Es mag hier daran erinnert werden, dafs Bence Jones (Jahresber. f. 1851, 323) beim Verbrennen verschiedener Substanzen in der atmosphärischen Luft auch die Bildung von Salpetersäure nachgewiesen hat. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 50; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 206; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 248; Rép. chim. pure III, 322. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 226.

die Reaction, wenn die Untersalpetersäure nicht mit Wasser verdünnt und dadurch zersetzt wurde; vgl. bei Eisen.

Salpetersäure.

Läfst man in einem aufrecht stehenden, mit Sauerstoff gefüllten offenen Kolben Wasserstoff verbrennen, so bildet sich nach Kolbe (1) bald röthlich-gelbes Gas, welches nach salpetriger Säure riecht, und das im Kolben sich ansammelnde Wasser reagirt stark sauer von aufgelöster Salpetersäure; vgl. auch S. 153.

C. Brunner (2) empfiehlt zur Darstellung der rauchenden Salpetersäure ein Gemenge von 100 Th. Salpeter und 3,5 Th. Stärkemehl mit 100 Th. engl. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. zu destilliren.

Auf eine Abhandlung von Haynes (3) über den Gehalt von Mineralwassern an salpeters. Salzen, über Salpeterbildung und über Darstellung des Salpeters aus der s. g. Salpetererde können wir hier nur verweisen. Dasselbe müssen wir thun bezüglich der von Haynes (4) veröffentlichten kritischen Betrachtungen der hauptsächlichsten, die Bildung der Salpetersäure in Luft und Erde betreffenden Theorieen.

Schönbein (5) hat eine umfassende Abhandlung über die Nitrification veröffentlicht. Zunächst bespricht er eingangsweise die empfindlichsten Reagentien auf salpetrige Säure, Salpetersäure und die Salze derselben. Die salpetrige Säure, oder Untersalpetersäure mit Wasser gemischt, werden mit der gröfsten Leichtigkeit an der blauen Färbung erkannt, welche sie verdünntem Jodkaliumstärkekleister ertheilen; Zusatz von etwas Schwefelsäure macht die Reaction noch empfindlicher, es kann so

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 176; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 461; vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 800. — (2) Dingl. pol. J. CLIX, 355; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 960. — (3) Chem. News IV, 153, 165, 194. — (4) Chem. News IV, 245, 259. — (5) J. pr. Chem. LXXXIV, 193; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XII, 382; vgl. auch Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 630; Chem. Centr. 1862, 31.

Salpetersäure.

noch ein Milliontel salpetriger Säure erkannt werden. Reine (völlig frei von NO_4) verdünnte Salpetersäure von 1,35 verändert bei gewöhnlicher Temperatur den Jodkaliumkleister nicht, derselbe wird aber augenblicklich gebläut, wenn man die Säure vorher mit einem Zinkstäbchen umrührt wodurch dieselbe in salpetrige Säure übergeführt wird; Zusatz von Schwefelsäure befördert die Reaction und man kann so im Wasser noch ein Zwanzigtausendstel Salpetersäure erkennen. Ein weiteres sehr empfindliches Reagens ist die wässerige Uebermangansäure, oder die Lösung ihres Kalisalzes, welche durch Nitrite bei Anwesenheit einer freien Säure, z. B. SO_3, sofort entfärbt werden. — Schönbein erörtert nun das Verhalten der drei Modificationen des Sauerstoffs zu den salpetrigs. Salzen (Nitriten). Ozonisirter Sauerstoff (⊖) verwandelt dieselben rasch in salpeters. Salze (Nitrate); freier positiv-activer Sauerstoff (⊕ Antozon) wirkt auf die Lösungen der salpetrigs. Salze nicht ein. Ebenso verhält sich auch der gewöhnliche Sauerstoff; eine Lösung, welche nur ein tausendstel salpetrigs. Kali enthielt, zeigte bei monatelanger Berührung mit Sauerstoff immer noch Reactionen auf salpetrige Säure, ebenso in letzteren gehängte Papierstreifen, die mit der gleichen Lösung getränkt waren. Der freiströmenden atmosphärischen Luft ausgesetzt, verwandelt sich das in den Papierstreifen enthaltene salpetrigs. Salz langsam in salpetersaures, welche Veränderung dem atmosphärischen Ozon zugeschrieben werden mufs. Es folgt aus diesen Versuchen, dafs salpetrigs. Salze in der freien Luft nicht bestehen können, ohne allmälig in salpeters. Salze überzugehen. Die Ozonide und Antozonide wirken auf die Nitrite gerade so wie die Modificationen des Sauerstoffs, welche sie enthalten. — Schönbein zeigt nun, wie es gelingt, die alkalischen Nitrate auf nassem Weg in Nitrite überzuführen. Rührt man die kalte Lösung von salpeters. Ammoniak einige Augenblicke mit einem Cadmium- oder Zinkstäbchen, so enthält die Lösung alsdann im ersteren

Salpetersäure.

Falle salpetrigs. Cadmiumoxyd und salpetrigs. Ammoniak, im letzteren Falle salpetrigs. Ammoniak, während salpetrigs. Zinkoxyd nicht nachgewiesen werden konnte. Andere alkalische Nitrate, wie auch Nitrate anderer Oxyde (z. B. salpeters. Cadmiumoxyd und Zinkoxyd) werden unter denselben Verhältnissen ebenfalls in Nitrite übergeführt. Die Reduction erfolgt in allen Fällen bei erhöhter Temperatur rascher, wie bei gewöhnlicher. Blei, Kalium und Natrium zeigen eine den schon genannten Metallen ähnliche reducirende Wirksamkeit, die am Eisen, Zinn und Aluminium nicht wahrgenommen werden konnte (1). Wasserstoff im Entstehungstand (durch electrolytische Zersetzung von Wasser erhalten) vermag die gelösten Nitrate rasch in Nitrite überzuführen, ja selbst gewöhnlicher Wasserstoff bewirkt, obgleich sehr viel langsamer, diese Reduction. Auch manche organische Materien bewerkstelligen dieselbe, wie sämmtliche Eiweifskörper, Leim und die meisten Kohlenhydrate, namentlich Stärke (2), Trauben- und Milchzucker; Rohrzucker scheint ohne Wirkung zu sein. — Schönbein bespricht nun weiter die Bildung des salpetrigs. Ammoniaks in Luft und Wasser. Es ist bekannt, dafs Phosphor in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur weifse Nebel um sich bildet, die nach Schönbein nur in feuchter Luft entstehen und welche man gewöhnlich für phos-

(1) Mit Hülfe des Zinks oder Cadmiums gelingt es in der angegebenen Weise, in gewöhnlichen Quellwassern die kleinsten Mengen eines Nitrats nachzuweisen. Enthält ein Wasser selbst weniger als $^1/_{1000}$ pC. Nitrat, so giebt es nach minutenlangem Schütteln oder Aufkochen mit amalgamirten Zinkspähnen nun deutliche Reaction auf salpetrige Säure. Wie Schönbein schon anderwärts (Jahresber. f. 1859, 68) gezeigt hat, bildet sich bei Anstellung dieses Versuchs mit reinem Wasser auch HO_2, durch die Anwesenheit eines Nitrates im Wasser wird die Entstehung desselben nicht verhindert, in welchem Falle NO_3 neben HO_2 auftritt, also eine Reductions- und Oxydationserscheinung gleichzeitig vor sich gehen. — (2) Hieraus erklärt sich, warum Jodkaliumstärkekleister, der mit Wasser bereitet wurde, welches Nitrat enthielt, nach einiger Zeit sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bläut.

Salpetersäure.

phorige Säure gehalten, letztere ist aber nicht die Ursache ihres Auftretens, sie rühren hauptsächlich von der Bildung salpetrigs. Ammoniaks her. Gleichzeitig bildet sich durch Wirkung des vorhandenen Ozons auf das Nitrit auch etwas Nitrat. Das salpetrigs. Ammoniak kann sich hierbei nur auf Kosten der Elemente der Luft und des Wassers bilden, und die einfachste Bildungsweise wäre ausgedrückt durch $2N + 4HO = NN_4O, NO_3$; in diesem Falle wirkt der Phosphor nur durch seine Gegenwart. Eine andere Erklärung wäre die, dafs der Phosphor das Wasser zersetze, dessen Wasserstoff mit dem Stickstoff der Luft Ammoniak bilde, und dafs gleichzeitig der Sauerstoff der Luft einen Theil des Stickstoffs in salpetrige Säure überführe. — Schönbein hat ferner festzustellen gesucht, ob bei der Bildung der Salpetersäure aus ihren Elementen durch den electrischen Funken bei Anwesenheit von Wasser oder einer alkalischen Salzbasis, wie sie Cavendish (1) lehrte, diese mit einem Schlage entstehe, oder die Bildung anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs der der Salpetersäure vorausgehe. Sind die Gase trocken, so entsteht nur Untersalpetersäure, in Gegenwart von Wasser oder Lösungen von Alkalien bildet sich Anfangs hauptsächlich salpetrige Säure, welche später in Salpetersäure übergeht, wahrscheinlich in Folge einer Oxydation durch das Ozon bewirkt, welches durch die Einwirkung des electrischen Funkens auf den Sauerstoff gebildet ist. – Schliefslich giebt Schönbein noch einige Notizen über das Vorkommen von Nitriten in der Natur. Nachdem er festgestellt hatte, dafs in vielen Fällen der Bildung der Nitrate die der Nitrite vorausgeht, vermuthete er auch, die natürlich vorkommenden Nitrate möchten noch kleine Reste von Nitriten enthalten. Diese Vermuthung hat sich vollständig bestätigt. Schönbein konnte die Gegenwart von Nitriten leicht im Chilisalpeter, Mauer-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 800.

salpeter, im Regenwasser wie auch im *Boletus luridus* nachweisen; in allen Fällen war Ammoniak vorhanden. Bezüglich der Bildungsweise des Chilisalpeters glaubt Schönbein, dafs derselbe wahrscheinlich aus stickstoffhaltiger Materie organischen Ursprungs unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs entstanden sei, durch die Bildung von Ammoniak hindurchgehend.

Atmosphärische Luft.

H. Schröder (1) hat eine zweite Fortsetzung seiner Untersuchungen über Filtration der Luft in Beziehung auf Gährung und Fäulnifs veröffentlicht (2). Seine Versuche bezogen sich zunächst auf das früher noch nicht völlig aufgeklärte Verhalten von Milch, Eigelb und Fleisch in filtrirter Luft nach dem Kochen, dann auf die Uebertragung des Fäulnifsfermentes auf andere unter Baumwolle geschützte Körper in einer Atmosphäre von Leuchtgas, welchen Versuchen sich Betrachtungen über Natur und Ursprung des specifischen Fäulnifsfermentes anreihen. Die theoretischen Resultate aller seiner bis dahin gemachten Beobachtungen fafst Schröder folgendermafsen zusammen. Jede vegetabilische oder animalische Bildung kann nur von lebendigen oder animalischen Organisationen ihren Ursprung nehmen und eine Reihe von specifischen Gährungs- und Fäulnifserscheinungen hat ihren Ursprung nur in von der Luft zugeführten mikroscopischen Keimen, so namentlich mit Bestimmtheit die Schimmelbildung, die Bildung der Weinhefe, des Milchsäurefermente, des Ferments der Zersetzung des Harns. Gekochte vegetabilische oder animalische Substanzen, heifs mit Baumwolle verschlossen, bleiben unter derselben gegen jede Art von Gährung, Fäulnifs oder Schimmelbildung vollkommen geschützt, wenn alle entwickelungsfähigen Keime in denselben durch das Kochen getödtet sind; denn die Keime, welche von

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 273; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 542; Rép. chim. pure III, 414; J. pharm. [3] XXXIX, 462; Pharm. J. Trans. [2] III, 324. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 374, f. 1858, 104.

der Luft zugeführt werden können, werden durch die Baumwolle aus derselben abfiltrirt. Die Keime der meisten vegetabilischen oder animalischen Substanzen werden durch bloſses Aufkochen schon vollständig getödtet; zur Tödtung aller von der Luft zugeführten Keime reicht kurzes Aufkochen bei 100° ebenfalls hin. Milch, Eigelb und Fleisch enthalten jedoch Keime, welche durch kurzes Aufkochen bei 100° in der Regel nicht vollständig getödtet sind, dagegen reicht Kochen bei höherer Temperatur, bei zwei Atmosphären Druck im Digestor, oder sehr lange fortgesetztes Kochen bei 100° immer hin, auch diese Keime vollständig zu zerstören. Die Keime der Milch, des Eigelbes, des Fleisches sind, auch wenn sie in einer nicht allzulange fortgesetzten Kochhitze bei 100° ausgesetzt waren, noch fähig, sich als das specifische Fäulniſsferment und nicht selten, wenigstens im Eigelb und Fleisch, in der Form langer aber träger Vibrionen zu entwickeln. Dieses specifische Fäulniſsferment ist animalischer Natur; es entwickelt und vermehrt sich auf Kosten aller eiweiſsartigen Verbindungen; es ist jedoch keiner Vermehrung fähig unter Verhältnissen, welche alle Bedingungen vegetabilischer Bildungen enthalten.

Pasteur (1) hat in einer umfassenden Abhandlung seine, theilweise von uns schon früher (2) mitgetheilten Untersuchungen über die in der Luft enthaltenen Keime der Organismen, deren Entwickelung Gährungs- und Fäulniſserscheinungen bedingen, zusammengefaſst, von welcher wir hier nur in kurzen Zügen den Hauptinhalt wiedergeben können.

Nach einer historisch-kritischen Betrachtung über die bisher bezüglich der *Generatio aequivoca* aufgestellten und vertheidigten Ansichten wendet sich Pasteur zur Un-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXIV, 5; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 465; Mittheilung des Inhalts der Abhandlung Compt. rend. LII, 1142. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 108, 513, 514.

Atmosphärische Luft.

tersuchung des in der Luft suspendirten Staubs, aufgefangen durch längeres Filtriren von Luft durch Schiefsbaumwolle oder Amianth (1), woraus sich ergiebt, dafs gewöhnliche Luft jederzeit organisirte Körperchen suspendirt enthält, in allerdings je nach Umständen sehr veränderlichen Mengen, jedoch in hinreichender Anzahl, dafs auch die kleinste Luftblase fähig ist, die Entstehung aller Arten von Infusorien oder Cryptogamen, welche verschiedenen Infusionen eigenthümlich sind, zu veranlassen. Werden Infusionen, welche organische Materien enthalten, zum Kochen erhitzt, so dafs die Keime, welche durch die Gefäfse oder Stoffe der Infusion selbst eingetragen sind, zerstört werden können, mit der Luft in Berührung gelassen, so beleben sie sich bald wieder mit organisirten Wesen, die Keime können also nur aus der Luft selbst herstammen. Anders ist das Verhalten solcher Flüssigkeiten, wenn die damit in Berührung bleibende Luft vorher ausgeglüht wurde. Wird eine wässerige Lösung von Zucker und den Eiweifs- und Mineralsubstanzen von Bierhefe in einem am Halse ausgezogenen Kolben gekocht, in ausgeglühter Luft erkalten gelassen, dann der Kolben zugeschmolzen und das Ganze bei etwa 30° digerirt, so hält sich die Lösung unbegrenzt lange Zeit unverändert, nur zeigt sie mit der Zeit eine etwas dunklere Farbe, herrührend von einer directen Oxydation des Zuckers oder der eiweifsartigen Substanzen durch den miteingeschlossenen Sauerstoff; zuckerhaltiges Hefewasser verhält sich ebenso. Bei diesen Versuchen mufs streng die Anwendung einer Quecksilberwanne vermieden werden, das Quecksilber darin enthält stets Staub, es werden dadurch in vielen Fällen Keime in die Flüssigkeiten eingetragen und die Versuche gelingen nur selten; hierin liegt die Ursache der früheren, von Schwann u. A. erhaltenen, so schwankenden Resul-

(1) Jahresber. f. 1860, 108; vgl. dort auch die Bemerkungen Anderer.

tate. — Bringt man aber in die wie eben gesagt zubereiteten und bewahrten Infusionen von dem, organische Keime enthaltenden, atmosphärischen Staub, so werden jene eben so rasch wie in Berührung mit gewöhnlicher Luft, unter Bildung der verschiedenartigsten Organismen verändert. Pasteur hält es nach diesen Versuchen für entschieden erwiesen, dafs alle Organismen, welche sich in einer zuvor zum Sieden erhitzten eiweifshaltigen Zuckerlösung bilden, allein festen, in der Luft suspendirten Keimen ihren Ursprung verdanken. — Pasteur hat seine Versuche auch auf andere sehr leicht zersetzbare Flüssigkeiten ausgedehnt. Filtrirter Harn (1) verhält sich den eben geprüften Flüssigkeiten unter gleichen Verhältnissen ganz ähnlich; bei der durch Einbringen des atmosphärischen Staubes bewirkten Veränderung bildet sich eine Menge verschiedener Organismen, besonders aber *Torulaceen*, welche Pasteur für das organisirte Ferment des Harns hält. Die Milch verhält sich anders wie die bis jetzt beschriebenen Körper, beim Erhitzen auf 100° bleibt sie alkalisch, verliert jedoch nicht die Eigenschaft, bald zu coaguliren und zu faulen. Dabei sah indessen Pasteur niemals sich vegetabilische Fermente bilden; ohne Zweifel werden diese bei 100° zerstört, während die anderen Fermente dieser Temperatur widerstehen können, vorausgesetzt, dafs die Flüssigkeit, in welcher man sie erhitzt, gewisse Eigenschaften besitzt. Pasteur leitet die Coagulation durch Lab von der Bildung animalischer, die unter Einflufs von Milchsäure bewirkte von der Entwickelung vegetabilischer Fermente, besonders der des Michsäureferments (2) ab. Wird die Milch bis 110° erhitzt und dann in einem verschlossenen Gefäfse mit geglühter Luft in Berührung gelassen, so hält

Atmosphärische Luft.

(1) Nach Angaben von A. Terreil (Compt. rend. LII, 85) tritt beim Einleiten von gewöhnlicher Luft in Harn keine Schimmelbildung ein, wenn die die Luft zuleitende Glasröhre vorher auf 120 bis 150° erwärmt und langsam, unter Abschlufs der Luft erkaltet war. — (2) Vgl. Pasteur, im Jahresber. f. 1857, 510; f. 1859, 554.

Atmosphärische Luft.

sie sich unter sehr schwacher und langsamer directer Oxydation ihres Fettes unbegrenzt lange Zeit; bringt man aber atmosphärischen Staub hinein, so zersetzt sie sich unter Bildung von Vibrionen und Schimmelpilzen. Die Ursache, dafs zuckerhaltiges Hefewasser wie auch Harn nach dem Erhitzen auf 100° niemals in Berührung mit ausgeglühter Luft eine Zersetzung erleiden, liegt wahrscheinlich in der sehr schwach sauren Reaction dieser Flüssigkeiten, werden sie mit etwas kohlens. Kalk versetzt, so verhalten sie sich gerade wie die Milch. Zur Lösung der Frage, ob die Keime der Vibrionen in der Milch enthalten seien oder aus der Luft stammten, sind keine entscheidende Versuche angestellt; Harn, direct, ohne vorher mit der Luft in Berührung zu kommen, in Ballons gefüllt und eingeschmolzen, zersetzt sich nieht (1). — Pasteur bespricht ferner das Verhalten gährungs- nnd fäulnifsfähiger Flüssigkeiten; welche sich in einem Kolben befinden, dessen Hals in ein offenes Rohr ausgezogen, das mehrmals hin- und hergebogen ist (2). Werden dieselben auf 100° (Milch über 100°) erhitzt, in ausgeglühter Luft erkalten gelassen und dann ruhig, oder wenigstens nicht zu stark bewegt, sich selbst überlassen, so bilden sich darin niemals entwickelte Organismen, da die in der eintretenden Luft enthaltenen festen Fermente in den Krümmungen des Rohres zurückgehalten werden. Schüttelt man die Flüssigkeiten stark um, oder kocht man in dem zugeschmolzenen Kolben und öffnet denselben nach dem Abkühlen, so tritt in Folge der durch die rasch eindringende Luft mit eingerissenen Fermente rasch Zersetzung ein. — Alle diese vorher beschriebenen Zersetzungen können durch eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Menge atmosphärischer Luft hervorgerufen werden, jedoch nicht immer; dieselbe ist manchmal nicht geeignet die Bildung thierischer oder pflanzlicher Organismen zu veranlassen. Aufserdem ist es bezüglich des Auftretens

(1) Vgl. van den Broek, im Jahresber. f. 1860, 510. — (2) Vgl. H. Hoffmann, im Jahresber. f. 1860, 512.

Atmosphärische Luft.

jener Organismen von Einfluſs, ob man die Versuchsgläser bei völlig ruhiger oder bewegter Luft mit dieser füllt, oder auch in welchen Höhen, da die Keime derselben sich mit der Entfernung vom Boden zu vermindern scheinen. — Pasteur theilt weiter vergleichende Versuche mit über die Wirkung der Temperatur auf die Keimfähigkeit der atmosphärischen Fermente (1), und schlieſst seine Untersuchung mit Erörterungen über die Ernährung der Mucedineen und Vibrionen.

Ueber die Luft der toscanischen Maremmen, die darin enthaltenen organischen Materien, wie über die Eigenschaft der daraus stammenden morastigen Erde, die Vereinigung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas zu bewirken, hat E. Bechi (2) Mittheilungen gemacht.

Cloëz (3) hat Untersuchungen über den Gehalt der atmosphärischen Luft an Salpetersäure und anderen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen bekannt gemacht. Gewöhnliche Luft, welche etwa 1 Meter über dem Boden aufgefangen wird, färbt häufig, besonders am Anfang und Ende des Winters, blaues Lackmuspapier oder blauviolette Lackmustinctur bleibend roth. Die Natur der Säure, welche diese Röthung bewirkt, kann erkannt werden, wenn man die Luft durch eine Lösung von reinem kohlens. Kali oder über kohlens. Bleioxyd leitet; im ersteren Falle beobachtet man die Bildung von salpeters. Kali und Spuren von Chlorkalium, aber niemals von schwefels. Salz, im letzteren entsteht salpeters. Bleioxyd. Läſst man mit salpetriger

(1) Vgl. H. Hoffmann, im Jahresber. f. 1860, 513; Pasteur, ebendas. — (2) Compt. rend. LII, 852; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 285. Vgl. in L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 510 Saussure's Beobachtungen über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff bei Gegenwart in Selbstzersetzung begriffener organischer Substanzen. — (3) Compt. rend. LII, 527; Instit. 1861, 106; Chem. News IV, 285; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 287; Chem. Centr. 1861, 576; Dingl. pol. J. CLX, 355; Rép. chim. pure III, 176; Rép. chim. appliquée III, 286.

Atmosphärische Luft.

Säure gemischte Luft durch Jodkaliumlösung streichen, so bildet sich eine salzartige Verbindung von schwach alkalischer Reaction (salpetrigs. Kali), welche auch in Gegenwart des freien Jods fortbesteht, bei einem Ueberschufs von salpetriger Säure aber wieder verschwindet. Dieselbe Erscheinung trete ein, wenn man durch die Jodkaliumlösung Luft gehen läfst, in der man Ozon annimmt, und es ergebe sich hieraus, wie die ozonometrischen Beobachtungen, sowohl nach der Methode von Schönbein, wie von Houzeau, unsicher seien. — Die Gegenwart freier Salpetersäure in der Luft erklärt den Ammoniakgehalt mancher Arten von Eisenrost; hat sich dieser in von sauren Dämpfen freier Luft gebildet, so enthält er kein Ammoniak. In der Patina einer seit 1793 der Luft ausgesetzt gewesenen bronzenen Glocke konnte Cloëz Salpetersäure nachweisen.

Das Verhalten der Luft auf dem Lande, wie in den Städten, gegen gewöhnliches blaues, und gegen halb mit Jodkaliumlösung getränktes Lackmuspapier ist von Houzeau (1) untersucht worden.

Die Untersuchungen, welche Luca (2) über in verschiedener Höhe (54, 18 und 3 bis 4 Meter über dem Erdboden) in Pisa im Jahre 1860-61 aufgefangenes Regen- und Schneewasser angestellt hat, ergaben für alle Wässer gemeinschaftlich einen wechselnden Gehalt an durch Luftströmungen zugeführten unorganischen Salzen und stickstoffhaltigen organischen Stoffen, wie auch an Salpetersäure. Das 54 wie 18 Meter über dem Erdboden aufgefangene Wasser enthielt weder phosphors. Salze, noch Jodverbindungen, während sich diese Substanzen leicht, aber nicht immer in dem, in geringer Entfernung vom Boden gesammelten Wasser nachweisen liefsen.

(1) Compt. rend. LII, 809, 1021; N. Arch. ph. nat. XI, 144. —
(2) Compt. rend. LIII, 153; Instit. 1861, 252; J. pharm. [3] XLI, 359.

Ammoniak.

Das spec. Gew. des flüssigen Ammoniaks ist von Jolly (1) bestimmt worden. Im einen Ende einer gebogenen Röhre wurde Chlorsilber-Ammoniak erhitzt und das Ammoniak im anderen, mit einer willkürlichen Theilung versehenen und stark abgekühlten Ende der Röhre condensirt; alsdann wurde das das flüssige Ammoniak enthaltende Röhrenstück abgeschmolzen. Dies wurde mit Inhalt bei 0° gewogen, dann mit gasförmigem Ammoniak bei derselben Temperatur, alsdann im leeren und trockenen Zustand, worauf es zur Bestimmung seines cubischen Inhalts mit Wasser von 0° gefüllt und abermals gewogen und endlich nach und nach mit Wasser von 0° gefüllt wurde, um aus den entsprechenden Wägungen den cubischen Werth von Theilstrich zu Theilstrich zu erhalten. Jolly fand, unter Anwendung aller nöthigen Correctionen, das spec. Gew. des flüssigen Ammoniaks bei 0° gegen das des Wassers als Einheit in drei Versuchen = 0,6239; 0,6261; 0,6193, im Mittel = 0,6234 (2). Durch Wägungen des die angewandten Röhren bei 0° erfüllenden Ammoniakgases ermittelte Er das spec. Gew. des letzteren in drei Versuchen = 0,558; 0,576; 0,565; gröfsere Uebereinstimmung war bei den geringen Volumen Gas, deren Gewicht bestimmt wurde, nicht zu erwarten. Den Ausdehnungscoëfficient des flüssigen Ammoniaks leitete Jolly aus den ausgeführten drei Versuchen (aus Bestimmungen für — 11 bis 0°) zu 0,00146; 0,00166; 0,00152 ab (3).

Le Voir (4) hat eine Notiz über Ammoniakgehalt des destillirten Wassers und über das Vermögen des Eisenoxyds, im Entstehungszustande Alkalien aus ihren Salzen frei zu machen, mitgetheilt.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 181; im Ausz. Rép. chim. pure III, 369; Phil. Mag. [4] XXI, 364; Mitth. der Resultate Chem. Centr. 1861, 369. — (2) Diese Zahl stimmt nahezu mit der von Andréeff (vgl. Jahresber. f. 1859, 19) erhaltenen (0,6364 bei 0°) überein; Jolly hält es für möglich, dafs das von Andréeff untersuchte flüssige Ammoniak noch eine geringe Menge Wasser enthalten habe. — (3) Vgl. Andréeff, im Jahresber. f. 1859, 20. — (4) J. pr. Chem. LXXXIV, 326.

Ammoniak.

Peligot (1) hat durch Schütteln von gewöhnlichem wie gefälltem metallischem Kupfer mit Ammoniak, Abdunsten der erhaltenen blauen Lösung zur Trockne und Ausziehen des gepulverten Rückstandes mit kochendem, zuvor mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol, nach dem Erkalten der Lösung blauviolette Prismen von der Zusammensetzung $CuO, NO_3 + NH_4O + HO$ erhalten, welche er als Hauptproduct der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf das metallische Kupfer betrachtet. Die Krystalle hinterlassen nach dem Trocknen bei 100° wasserfreies salpetrigs. Kupferoxyd. Die Krystalle, in Papier gewickelt, detoniren auf dem Ambos unter starkem Schlage; ihre wässerige Lösung verliert beim Eindunsten Ammoniak, es bildet sich eine Lösung von salpetrigs. Ammoniak und ein grünes krystallisirendes Salz $3CuO, NO_3 + NH_4O$, welches indessen wegen seiner Zersetzbarkeit durch viel Wasser nur schwierig zu erhalten ist. — Werden die Lösungen der beiden beschriebenen Salze, oder auch die durch Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer erhaltene blaue Flüssigkeit mit viel Wasser vermischt, so erhält man einen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat CuO, HO. So dargestellt enthält letzteres kaum Spuren von Ammoniak und liefert beim Kochen mit Wasser kein schwarzes Oxyd; an der Luft wird es unter Kohlensäureaufnahme krystallinisch. Im Grofsen wird es dargestellt, indem man die Lösungen beliebiger Kupfersalze, z. B. Kupfervitriol, erst mit etwas Ammoniak oder Ammoniaksalz versetzt und dann mit Kali oder Natron fällt (2). Concentrirtes Ammoniak löst 7 bis 8 pC. dieses Hydrats und liefert so das beste Lösungsmittel für Cellulose. Ueber die Farbe und den geringen Ammoniakgehalt des von

(1) Compt. rend. LIII, 209; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 88; im Ausz. Instit. 1861, 205; J. pharm. [3] XL, 241; Rép. chim. pure IV, 9; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 343; Dingl. pol. J. CLXIII, 125; Chem. Centr. 1861, 797. — (2) Nach Löwe wird ein so dargestelltes CuO, HO in Wasser von 100° allmälig zu schwarzem Oxyd; vgl. Jahresber. f. 1858, 198.

Ammoniak.

Peligot dargestellten Kupferoxydhydrats hat Chevreul (1) der obigen Abhandlung einige Bemerkungen beigefügt.

Schönbein, der schon früher (2) gezeigt hatte, dafs fein zertheiltes Kupfer vermögend sei, den Sauerstoff, welcher sonst nicht auf Ammoniak einwirkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxydation desselben, d. h. zur Bildung von salpetriger Säure anzuregen, hat nun (3) dargethan, dafs die beiden Oxyde des Kupfers wie auch ebenfalls das kohlens. Kupferoxyd im Stande sind, den gewöhnlichen Sauerstoff dem Ammoniak gegenüber thätig zu machen. Die Lösung des Kupferoxyduls in Ammoniak bläut sich rasch an der Luft und man sprach bis jetzt die entstehende blaue Flüssigkeit als eine Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak (4) an. Nach Schönbein's Untersuchungen wird während der Umwandlung des Kupferoxyduls zu Oxyd (durch den atmosphärischen Sauerstoff) auch ein Theil des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure oxydirt (5), welche letztere mit anderem Ammoniak und dem gebildeten Kupferoxyd zu einem in caustischem Ammoniak löslichen s. g. Nitritkupferdoppelsalz sich verbindet. *Kupferoxyd*, welches sich bei Abschlufs der Luft in Berührung mit Ammoniak nicht verändert, wird bei Anwesenheit von Sauerstoff ebenfalls unter Bildung eines salpetrigs. Salzes nach und nach gelöst; eine ammoniakalische Lösung von *kohlens. Kupferoxyd* kurze Zeit mit Luft

(1) Compt. rend. LIII, 214. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 311 ff. — (3) J. pr. Chem. LXXXII, 231; LXXXIV, 208; Chem. Centr. 1861, 257; Instit. 1861, 58; im Ausz. Rép. chim. pure III, 465. — (4) Berzelius hatte schon bemerkt, dafs reines Kupferoxyd sich bei Abschlufs der Luft nicht löse, beim Zufügen eines Ammoniaksalzes aber sofort eine tief dunkelblaue Flüssigkeit entstehe, wonach Er annahm, dafs das, was man gewöhnlich als eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak ansah, in der That Auflösungen von basischen Doppelsalzen in Ammoniak seien; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 418. — (5) Vgl. Tuttle, im Jahresber. f. 1856, 312.

oder Sauerstoffgas geschüttelt, enthält auch Nitrit. Aehnlich wie das Kupfer und seine Oxyde verhält sich auch poröses *Nickel* gegen Ammoniak, nur ist seine Wirkung weniger kräftig. Bei keiner der genannten Reactionen bildet sich Nitrat.

Schrötter (1) hat Mittheilung gemacht über Krystalle, welche in den Leitungsröhren einer Gasfabrik sich gebildet hatten. Dieselben erwiesen sich nach der chemischen Untersuchung von Mandelbluh und der krystallographischen Bestimmung von Ditscheiner als zweifach-kohlens. Ammoniak, $NH_4O, 2CO_2 + HO$.

Metalle im Allgemeinen. Halbmetalle.

Eine Abhandlung von Nicklès (2) über die Halbmetalle können wir, da dieselben nichts wesentlich Neues enthält, hier nur anführen.

Kalium.

Nach G. Williams' (3) Mittheilungen gelingt es, aus Kalihydrat das Kalium vermittelst Natrium bei der Siedetemperatur des Cautschins zu reduciren. Wird in einem Reagenzglase eine Mischung von Cautschin mit Natriumstückchen und Kalihydrat zum Kochen erhitzt, so erleidet das Natrium eine auffällige Aenderung seiner physikalischen Eigenschaften, es wird beim Erkalten nicht wieder fest und gröfsere wie kleinere Stückchen entzünden sich auf kaltem Wasser sofort. Das Natrium hat bei einer 171° nicht übersteigenden Temperatur Kalium reducirt und sich damit legirt. Die Legirung enthielt 76,5 pC. Na und 23,5 pC. K. — Erhitzt man trockenes essigs. Kali zum Schmelzen und trägt dann Natriumstückchen ein, so entwickelt sich nach Wanklyn (4) unter Aufschäumen ein, freien Wasserstoff enthaltendes Gas, gegen Ende der Ein-

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 33; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 731; J. pr. Chem. LXXXV, 161; Dingl. pol. J. CLXIII, 316; im Ausz. Rép. chim. appliquée 1861, 291; Chem. Centr. 1862, 92. — (2) J. pharm. [3] XL, 23; Sill. Am. J. [2] XXXII, 416. — (3) Chem. News III, 21; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 128; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 109; Rép. chim. pure III, 177. — (4) Chem. News III, 66; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 150; Rép. chim. pure III, 177.

wirkung scheidet sich Kohle ab und nach dem Erkalten enthält die Masse eine Legirung von Kalium und Natrium, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Wanklyn hält diese Reaction zur Darstellung von Kalium im Grofsen für anwendbar.

Kaliumverbindungen.

Nach Harcourt (1) bildet Kalium beim Erhitzen in Sauerstoff, bis es nicht mehr an Gewicht zunimmt, ein Tetroxyd KO_4 und Natrium unter ähnlichen Umständen ein Dioxyd NaO_2. Harcourt hat nun die Einwirkung verschiedener flüchtiger Substanzen auf diese Oxyde untersucht. Beim Ueberleiten eines mit Schwefeldampf beladenen Stroms von Stickstoffgas über Kaliumtetroxyd gelang es Harcourt einmal, die ganze Menge des letzteren in schwefels. Kali überzuführen, $KO_4 + S = KO_4S$ o. KO, SO_3; bei anderen Versuchen bildete sich auch eine gewisse Menge dieses Salzes, aber der Ueberschufs des Schwefels wirkte gewöhnlich reducirend und erzeugte schweflige Säure und Schwefelkalium. Jod wirkt auf Natriumdioxyd in folgender Weise : $NaO_2 + J = NaJO + O$; wird die Substanz NaJO in Wasser gelöst und angesäuert, so scheidet sich daraus Jod ab ($2NaJO + HCl = NaHO + 2J + NaCl$). Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Kohlensäure auf das Natriumdioxyd bildet sich im ersteren Falle kohlens. Natron ($NaO_2 + CO = NaOCO_2$), im letzteren Falle kohlens. Natron und 1 Aeq. Sauerstoff wird frei, ($NaO_2 + CO_2 = NaO, CO_2 + O$). Auch bei der Einwirkung der genannten Gase auf das Kaliumtetroxyd bildet sich kohlens. Kali unter Freiwerden von 2 resp. 3 Aeq. Sauerstoff. Wirkt Stickoxydul auf Natriumdioxyd, so bildet sich unter Freiwerden von Stickstoff, salpetrigs. Natron ($NaO_2 + 2NO = NaO, NO_3 + N$) bei Einwirkung von Stickoxyd nur salpetrigs. Salz ($NaO_2 + NO_2 = NaO, NO_3$). Auf das

(1) Chem. Soc. Qu. J. XV, 267, 281; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 665.

Kaliumverbindungen.

Kaliumtetroxyd wirkt Stickoxydul nicht ein, Stickoxyd bildet damit salpeters. und salpetrigs. Kali und Untersalpetersäure. Bei sämmtlichen Versuchen wurde das in einem Porcellan- oder Platinschiffchen befindliche Hyperoxyd in einer Glasröhre dem Gasstrom ausgesetzt und allmählig erhitzt. Die Reaction begann meist bei etwa 100°.

F. Schulze (1) hat eine Vorschrift zur Darstellung von reinem Aetzkali gegeben. Man füllt einen kupfernen Tiegel mit einem Gemenge reinen Salpeters und des dreifachen Gewichts aus oxals. Eisenoxydul dargestellten reinen Eisenoxyds. Durch den durchbohrten Tiegeldeckel führt ein kupfernes Rohr bis auf den Boden des Tiegels, durch welches man, während der Tiegel bis zum schwachen Rothglühen erhitzt ist, Wasserstoffgas einleitet. Die Salpetersäure wird leicht zersetzt und das Kali befindet sich nach beendigtem Versuch an Eisenoxyd gebunden, von welchem man es durch Auswaschen trennt.

Digerirt man schwefels. Erden mit kohlens. Alkalien, so setzen sich diese Verbindungen einfach um. Wird aber die Digestion bei Gegenwart freier Kohlensäure in der Kälte vorgenommen, so bildet sich nach Alex. Müller (2) aus den kohlens. Erden und schwefels. Alkalien immer eine gröfsere Menge zweifach-kohlens. Alkali.

Tschermak (3) hat an Krystallen von zweifach-schwefels. Kali, welche durch Mischen einer alkoholischen Kalilösung mit Schwefelsäure und nachherigem Eindampfen dargestellt waren, die für es neuen Flächen : $\infty \breve{P} \infty$, $^1/_2 \breve{P} \infty$, $2 \bar{P} 2$, $2 \breve{P} 2$ und $\infty \breve{P} 2$ beobachtet (4).

C. v. Hauer (5) theilt mit, dafs, wenn man das

(1) Chem. Centr. 1861, 5; Dingl. pol. J. CLIX, 315; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 516; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 109. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 53; Rép. chim. pure III, 329. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIII, 382. — (4) Bezogen auf die von Marignac (vgl. Jahresber. f. 1855, 334, f. 1856, 319) gewählte Stellung der Grundform. — (5) J. pr. Chem. LXXXIII, 356; Phil. Mag. [4] XXII, 486.

Kaliumverbindungen.

rhomboëdrische plattenförmige schwefels. Kali - Natron (Platesulphate of potash) (1) in einer künstlich bereiteten reinen Lösung desselben Doppelsalzes fortwachsen lasse, die Tafelform seiner Krystalle stets in eine Pyramide von hexagonalem Habitus übergehe. In einer gesättigten Lösung von schwefels. Ammoniak wurden die rhomboëdrischen Tafeln von sechsseitigen Prismen überwachsen. Rechtwinkelig gegen deren Hauptaxe gerichtete Spaltungslamellen zeigten das optische Verhalten des optisch-zweiaxigen und rhombischen Ammoniaksalzes, wodurch die Thatsache bestätigt wird, daſs bei ähnlichen Winkelwerthen, wie sie bei homöomorphen Körpern vorkommen, Krystalle verschiedener Systeme die Eigenschaften isomorpher Substanzen annehmen können. Die oben erwähnten Ueberwachsungen des plattenförmigen Salzes in künstlich bereiteter Lösung derselben Substanz zeigten einen Habitus, welcher, hexagonal aufgefaſst, der Combination P . 0P . ∞P . ½P entspricht. Die Winkelwerthe dieser Form stimmen mit der von Mitscherlich für die wirklich hexagonalen angegebenen nahezu überein, aber ihre optischen Eigenschaften, welche, wie die beim Ammoniaksalz angegebenen, von Schrauf (2) geprüft wurden, lassen es unentschieden, ob die durch Ueberwachsung gebildeten Formen dem rhombischen oder hexagonalen Systeme angehören. — Hauer hat auch die dem schwefels. Kali-Natronsalz analoge chroms. Verbindung dargestellt und von dieser sowohl tafelförmige als auch pyramidale und mit dem ersteren Salze isomorphe Krystalle erhalten. Die des Kali-Natronsalzes wachsen zwar in einer Mischung von schwefels. Kali und schwefels. Silberoxyd fort, nehmen dabei aber deshalb nur wenig Silbersalz auf, weil die geringe Löslichkeit desselben kein analoges Mischungsverhältniſs gestattet.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 116. — (2) Derselbe hat auch die krystallographischen Bestimmungen ausgeführt.

Natriumverbindungen.

Böttger (1) warnt, in Vorlesungen den Versuch der Wasserzersetzung mittelst Natriumkügelchen anzustellen, wegen möglicher heftiger Explosionen. Böttger vermuthet, dafs das bei dem Versuche nicht selten glühend werdende Natriumkügelchen durch Sauerstoffaufnahme statt in Natron in Natriumhyperoxyd übergehe, die Hälfte des Sauerstoffs vom Hyperoxyd sich dann mit dem bereits angesammelten Wasserstoffgase zu Knallgas verbinde und dies dann die Explosion bedinge.

Rammelsberg (2) hat die schon früher von ihm dargestellte Verbindung des jods. Natrons mit Chlornatrium, deren Zusammensetzung Er nach einer neuen Analyse $2\,NaOJO_5 + 3\,NaCl + 18\,HO$ fand, krystallographisch bestimmt. Die grofsen farblosen und häufig durchsichtigen Krystalle gehören dem triklinometrischen Systeme an und sind zum Theil vollständige triklinometrische Pyramiden mit Abstumpfung aller Ecken und Kanten; aufserdem treten öfters noch verschiedene pyramidale Theilgestalten daran auf. Durch Zwillingsbildung, bei welcher die Zwillingsebene die basische Endfläche ist, erscheinen die Krystalle von tafelförmigem Habitus. Das Axenverhältnifs a : b : c (c die Hauptaxe) der Pyramide wurde gefunden = 1,1309 : 1 : 1,0436; die Neigungen der Hauptschnitte direct gemessen $\infty \check{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 97^\circ 16'$, $0 P : \infty \bar{P} \infty = 104^\circ 0'$, $0 P : \infty \check{P} \infty = 100^\circ 63'$, die Neigungen der Axen berechnet $b : c = 102^\circ 57'$; $a : c = 99^\circ 9'$; $a : b = 94^\circ 56$.

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

Kirchhoff und Bunsen (1) haben mittelst ihres Spectralapparates zwei neue Alkalimetalle entdeckt, welche in ihren Verbindungen dem Kalium zum Verwechseln ähnlich sind und weder durch Reagentien, noch durch das

(1) Jahresber. d. Frankf. physikal. Vereins 1860-1861, 70; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 664; J. pr. Chem. LXXXV, 397; vgl. übrigens die ähnlichen Beobachtungen von Griffith wie Malaguti Jahresber. f. 1856, 320. 321. — (2) Berl. Acad. Ber. 1861, 898; Pogg. Ann. CXV, 584; J. pr. Chem. LXXXV, 81; Chem. Centr. 1862, 27.

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

Löthrohr von demselben unterschieden werden können. Sie lassen sich nur im Spectralapparate in kleinen Mengen erkennen und machen daher dies Instrument zu einem unentbehrlichen bei analytischen Arbeiten. Das erste der beiden Metalle haben Kirchhoff und Bunsen *Rubidium* genannt (von *rubidus* dunkelroth), in Beziehung auf zwei Spectrallinien desselben, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie *A* liegen und daher nur durch außerordentliche Hülfsmittel dem Auge sichtbar zu machen sind. In größter Menge haben die Verf. das Metall in den Lepidolithen gefunden; der zu Rozena in Mähren vorkommende enthält etwa $^{2}/_{1000}$ seines Gewichts an Rubidiumoxyd, und noch reicher scheint der sächsische zu sein. Spuren davon finden sich fast in allen Soolquellen; die Dürkheimer enthält ungefähr zwei Zehnmilliontel, die dortige Bademutterlauge gegen vier Hunderttausendstel Chlorrubidium, im Kochbrunnen zu Wiesbaden, in der Ungemachquelle zu Baden-Baden und im neuerbohrten Soolsprudel zu Soden haben es die Verf. ebenfalls nachweisen können. Rein erhält man die Rubidiumverbindungen am besten aus Lepidolith. Das Rubidium ist mit nur kleinen Mengen des zweiten neuen Metalls (Cäsium) in dem Chlorplatinkaliumniederschlag enthalten, welchen man aus dem Alkalirückstand des Fossils erhält. Den Niederschlag kocht man zwanzigmal hintereinander mit sehr wenig Wasser,

(1) Ueber Rubidium und Cäsium : Pogg. Ann. CXIII, 337; Phil. Mag. [4] XXII, 329, 498; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 65; J. pharm. [3] XL, 311 (Uebersicht der Reactionen der beiden Metalle, Zeitschr. analyt. Chem. I, 60; Löslichkeit der Chlorplatinverbindungen, ebendas. I, 62; Atomgew. ebendas. I, 136). Kürzere Mittheilung : Ann. Ch. Pharm. CXIX, 107; Rép. chim. pure III, 422; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 476; Sill. Am. J. [2] XXXII, 409. Anzeige einiger Resultate : N. Jahrb. Pharm. XVI, 284 (im Ausz. Chem. Centr. 1862, 62); Bull. soc. chim. 1861, 70. Ueber Rubidium allein : Berl. Acad. Ber. 1861, 273; J. pr. Chem. LXXXIII, 198; Chem. Centr. 1861, 379; Phil. Mag. [4] XXII, 55; Chem. News III, 357; Instit. 1861, 391; N. Arch. ph. nat. XI, 360; Wien. Acad. Ber. XLIII, 664.

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

indem man die Lösung jedesmal nur durch Abgießen von dem Niederschlag trennt. Die Auskochungen werden immer heller gefärbt. Schon nach den ersten Auskochungen zeigt der Niederschlag im Spectralapparate geprüft zwei neue blaue Linien dicht bei der blauen Calciumlinie; bei der weiteren Behandlung mit Wasser zeigt der Niederschlag dann auch die beiden rothen Linien jenseits *A* und andere, weniger characteristische, die sich auf dem Untergrunde eines continuirlichen Spectrums in gelb, grün und roth projiciren. Der ausgekochte Niederschlag wird durch Wasserstoff reducirt und aus dem Rückstande das Chlorrubidium mit kochendem Wasser ausgezogen (1). Zur Entfernung der letzten Kaliumspuren wird die Verbindung aus mäßig verdünnter heißer Lösung mit Platinchlorid gefällt und die jedesmal durch Wasserstoff reducirte Fällung noch zwei- bis dreimal auf dieselbe Weise behandelt. Zur vollkommenen Reinigung von Spuren des zweiten neuen Metalls braucht man das Chlorid nur in kohlens. Salz zu verwandeln und wiederholt mit Alkohol auszuziehen. — *Metallisches Rubidium* Rb. Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen Strom, der von einer Graphitstange als positiver Electrode zu einem Eisendraht als negativem Pole geht, so sieht man das an dem letzteren abgeschiedene Rubidium zur Oberfläche aufsteigen und mit röthlichem Lichte verbrennen. Umgiebt man den Eisenpol mit einem Glasglöckchen, durch welches man während des Versuches sauerstofffreies Wasserstoffgas leitet, so hört die Verbrennung auf, das Metall sammelt sich aber nicht in dem Glöckchen an, sondern verschwindet in dem Maße als es entsteht, das Chlorrubidium zu Subchlorür reducirend, welches sich im Chlorid löst und demselben eine smalteblaue Farbe ertheilt. Das im Kreise der Säule in Quecksilber abgeschiedene Rubidium bildet ein Amalgam von

(1) Es wurden auf diese Weise aus 150 Kilogrm. Lepidolith etwa 2 Unzen schon ziemlich kaliumfreies Rubidiumsalz erhalten.

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

silberweifser Farbe und krystallinischem Gefüge; das Amalgam oxydirt sich rasch an der Luft, zersetzt Wasser in der Kälte und verhält sich, mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden, positiv gegen dieses. Das Atomgewicht des Rubidiums, abgeleitet aus dem Chlorgehalte des reinen Chlorrubidiums, wurde = 85,36 gefunden. — *Rubidiumoxydhydrat* RbO, HO. Aus einer durch Kochen luftfrei gemachten Lösung des schwefels. Salzes fällt man mit Barytwasser die Schwefelsäure und dampft die vom schwefels. Baryt abgegossene Flüssigkeit rasch in einer Silberretorte ein; man erhält eine weifse, etwas graue poröse Masse, schon unter der Glühhitze schmelzend, ohne Verlust ihres Hydratwassers; in der Flamme leicht und vollständig flüchtig. Es löst sich in Wasser unter Erhitzung, wirkt caustisch wie Aetzkali, zerfliefst an der Luft rasch zum Syrup, der nach und nach durch Aufnahme von Kohlensäure in einfach und dann in zweifach-kohlens. Rubidiumoxyd übergeht; es löst sich auch in Alkohol. — *Einfach-kohlens. Rubidiumoxyd* RbO, CO_2. Schwefels. Rubidiumoxyd wird mit Barytwasser gefällt, filtrirt, das Filtrat mit kohlens. Ammoniak zur Trockne gebracht und der Rückstand dann mit Wasser ausgezogen. Beim Abdampfen der Lösung erhält man undeutlich ausgebildete, in Alkohol lösliche, stark alkalisch reagirende Krystalle RbO, CO_2 + aq., die beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und RbO, CO_2 als sandiges Pulver lassen, das bei weiterem Erhitzen leicht schmilzt; an der Luft zerfliefst es und wird zu *zweifach-kohlens. Rubidiumoxyd* RbO, $2 CO_2$, HO. Dies läfst sich in glasglänzenden, luftbeständigen Krystallen von prismatischem Habitus erhalten, die nur äufserst schwach alkalisch reagiren, kühlend, nicht caustisch schmecken und beim Erhitzen leicht in RbO, CO_2 übergehen. — *Salpeters. Rubidiumoxyd* RbO, NO_5. Krystallisirt nicht wie Salpeter rhombisch, sondern in hexagonalen Combinationen $P . \infty P . P2 . \infty P2$ (für P ist a : c = 1 : 0,7097; P : P in den Endkanten = 143°0', in den

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

Seitenkanten = 78°40). Das Salz verhält sich beim Erhitzen wie Salpeter; bei 0° löslich in 5 Th., bei 10° in 2,3 Th. Wasser; Salpeter erfordert bei denselben Temperaturen 7,5 und 3,9 Th. Wasser. — *Schwefels. Rubidiumoxyd.* Das saure Salz $RbO, 2SO_3$ schmilzt wie das entsprechende Kalisalz bei angehender Glühhitze, geht stärker erhitzt unter Verlust von Schwefelsäure in das neutrale Salz RbO, SO_3 über. Dies schiefst aus wässeriger Lösung in grofsen, harten, glasglänzenden Krystallen an, die dem rhombischen System angehören, mit dem Achsenverhältnifs von a : b : c (c die Hauptaxe) = 0,5723 : 1 : 0,7522; P : P in den Mittelkanten = 113°6′ in den Polkanten = 131°6′ und 87°8′. Beobachtete Flächen sind P . 2 P̆ ∞. Das Salz ist daher mit dem schwefels. Kali isomorph. Es ist wasserfrei, luftbeständig, decrepitirt beim Erhitzen und wird undurchsichtig; 100 Th. Wasser lösen davon bei + 70° 42,4 Th., von schwefels. Kali nur 9,58 Th. Mit schwefels. Thonerde bildet das Salz *Rubidiumalaun* $RbO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO$, der in grofsen, durchsichtigen, luftbeständigen Krystallen anschiefst die dem regulären System angehören (O vorherrschend mit ∞ O und ∞O∞). Mit schwefels. Nickeloxydul, -Kobaltoxydul, -Magnesia u. s. w. bildet das schwefels. Rubidiumoxyd schön krystallisirende, den entsprechenden Kaliverbindungen isomorphe Doppelsalze. Sie zeigen vorzugsweise die Flächen ∞ P . 0 P . + P . [P ∞] . + 2 P ∞. — *Chlorrubidium* RbCl. Wasserfrei, luftbeständig; krystallisirt schwierig in glasglänzenden Würfeln; leicht schmelzbar, am Platindraht leicht und vollständig flüchtig. 100 Th. Wasser lösen bei + 1° 76,38 Th., bei + 7° 82,89 Th. RbCl; von Chlorkalium werden unter gleichen Verhältnissen 29,47 und 31,12 Th. gelöst. — *Chlorplatinrubidium* $RbCl, PtCl_2$, ist ein hellgelbes, sandiges, aus mikroscopischen regulären Octaëdern bestehendes wasserfreies Pulver, in Alkohol unlöslich, und in Wasser viel schwerer löslich als Chlorplatinkalium. (Vgl. die S. 180 folgende Tabelle.)

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

Das zweite der neuen Elemente haben Kirchhoff und Bunsen nach seinen höchst characteristischen, nahe bei der blauen Strontiumlinie liegenden blauen Spectrallinien *Cäsium* genannt (1). Es scheint ein steter Begleiter des Rubidiums zu sein, jedoch meist nur in spärlicher Menge. Am reichlichsten findet es sich im Dürkheimer Soolwasser (10 Kilogrm. davon enthalten nicht ganz 2 Mgrm. Chlorcäsium); im Kreuznacher und anderen Soolwassern ist weniger enthalten und im Lepidolith kommen nur unbedeutende Spuren vor. Zur Darstellung der reinen Cäsiumverbindungen haben die Verf. sich der Dürkheimer Soolmutterlauge bedient (2). Fällt man den aus derselben erhaltenen, nur die Alkaliverbindungen enthaltenden Salzrückstand mit Platinchlorid, behandelt den Niederschlag wie bei Darstellung der Rubidiumverbindungen angegeben, so erhält man ein Gemenge von Chlorplatincäsium mit Chlorplatinrubidium. Zur Entfernung des Rubidiums verwandelt man die Platinsalze in kohlens. Salze und behandelt diese wiederholt mit absolutem Alkohol, in welchem nur das kohlens. Cäsiumoxyd löslich ist. Die Trennung gelingt indessen so nur schwierig, da die beiden Salze ein in absolutem Alkohol nicht ganz unlösliches Doppelsalz zu bilden scheinen. Es ist daher besser, die schwefels. Basen mit Barytwasser ätzend zu machen und nur ungefähr den fünften Theil derselben durch Eindampfen mit kohlens. Ammoniak in einer Silberschale in kohlens. Salz zu verwandeln. Alkohol zieht alsdann aus dem Gemenge das ätzende Cäsiumoxyd unter Zurücklassung von cäsiumhaltigem kohlens. Rubidiumoxyd aus. Man wiederholt diese Trennung, bis das erhaltene Cäsiumoxydhydrat im Spectralapparat keine Reaction auf

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 117. — (2) Der nur Alkaliverbindungen aus etwa 40,000 Kilogrm. des Soolwassers enthaltende Salzrückstand wurde verarbeitet.

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

Rubidium mehr zeigt. — *Metallisches Cäsium* Cs. Geschmolzenes Chlorcäsium im Kreise einer kräftigen Kohlenzinkbatterie behandelt, zeigt dieselben Erscheinungen wie Chlorkalium und Chlorrubidium. Das aus Chlorcäsiumlösung im Kreise der Säule erhaltene Amalgam des Metalls oxydirt sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam und zersetzt das Wasser sehr leicht. Es verhält sich gegen Kalium- und Rubidiumamalgam electropositiv und ist daher das Cäsium das electropositivste aller bis jetzt bekannten Elemente. Das Cäsium kann weder vom Kalium noch vom Rubidium durch sein Verhalten gegen Reagentien oder vor dem Löthrohr unterschieden werden; im Spectralapparat erkennt man dagegen noch einige Tausendstel eines Milligramms; selbst kiesels. Cäsiumoxyd zeigt die blauen Linien noch ausgezeichnet. Das Atomgewicht des Cäsiums wurde durch Bestimmung des Chlors im reinen Chlorcäsium zu 123,4 gefunden. — *Cäsiumoxydhydrat* CsO, HO, wird dargestellt wie das Rubidiumoxydhydrat; es ist eine undeutlich krystallisirte, zerfliefsliche, höchst caustische Verbindung, die in der Glühhitze ihr Hydratwasser nicht verliert, am Draht in der Flamme erhitzt völlig verdampft und in Alkohol leicht löslich ist. — *Einfach-kohlens. Cäsiumoxyd* CsO, CO_2, wird wie das Rubidiumsalz erhalten. Die syrupdicke Lösung des Salzes schiefst in undeutlichen, wasserhaltigen, leicht zerfliefslichen Krystallen an, die beim Erhitzen das wasserfreie Salz als eine sandige, zerreibliche weifse Masse hinterlassen, die mit grofser Begierde Wasser aus der Luft anzieht, zerfliefst und allmälig in das zweifachkohlens. Salz übergeht. Das kohlens. Cäsiumoxyd löst sich in absolutem Alkohol, 100 Th. Alkohol nehmen bei 19° 11,1 Th. und beim Siedepunkt 20,1 Th. des Salzes auf; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Salz in kleinen körnigen Krystallen. In Wasser löst es sich unter Erhitzung fast in allen Verhältnissen. — *Zweifach-kohlens. Cäsiumoxyd* CsO, 2 CO_2, HO. Beim Verdunsten der Lösung

über Schwefelsäure erhält man das Salz in grofsen, undeutlich ausgebildeten, gestreiften, luftbeständigen prismatischen Krystallen, die nur schwach alkalisch reagiren und beim Glühen leicht in das einfach-kohlens. Salz übergehen. — *Salpeters. Cäsiumoxyd* CsO, NO_5. Hexagonal und isomorph mit dem entsprechenden Rubidiumsalz; die Pyramide P mit Mittelkanten von 78°58′ und Polkanten von 142°56′. Das Axenverhältnifs 1 : c = 1 : 0,71348. Beobachtet wurden die Flächen P, ∞P, P2, ∞P2, 0P, ³/₄P. Betrachtet man die hier angenommene Grundform P als eine Pyramide zweiter Ordnung, so entspricht der hierzugehörigen Pyramide erster Ordnung ein Rhomboëder mit Polkanten von 106°40′, durch welches das salpeters. Rubidium- und Cäsiumoxyd isomorph mit dem hexagonalen Kali- und Natronsalpeter werden. Das Salz schmeckt wie Salpeter; beim Erhitzen schmilzt es schon fast unter der Glühhitze zu einem dünnflüssigen Liquidum, geht dann beim weiteren Erhitzen in salpetrigs. Cäsiumoxyd und darauf unter Aufnahme von Wasser aus der Luft in ätzendes Cäsiumoxydhydrat über, welches Platin und Glas angreift. In absolutem Alkohol ist das Salz nur wenig löslich (Salpeter ist darin auch nicht ganz unlöslich); 100 Th. Wasser lösen bei + 3°,2 10,58 Th. salpeters. Cäsiumoxyd, während sie von salpeters. Kali 16,1 Th. aufnehmen. — *Saures schwefels. Cäsiumoxyd.* Kohlens. Cäsiumoxyd mit überschüssiger Schwefelsäure allmälig bis nahe zur Glühhitze erhitzt, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene saure Salz krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner wässerigen Lösung in kleinen kurzen rhombischen Prismen mit rechtwinkeliger Abstumpfung an den Enden und gleichwinkeligen Abstumpfungen an den schärferen Seitenkanten. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Das Salz schmeckt und reagirt stark sauer, ist luftbeständig, stark erhitzt entweicht unter Aufschäumen Schwefelsäure und bleibt festes neu-

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

trales Salz, das bei beginnender Gelbglühhitze wieder schmilzt. — *Neutrales schwefels. Cäsiumoxyd* CsO, SO_3. Wasserfreie, undeutliche, harte, nicht mefsbare, bündelförmig gruppirte, luftbeständige Krystalle. 100 Th. Wasser nehmen bei — 2° 158,7 Th. davon auf, von schwefels. Kali nur 8,0 Th; in Alkohol ist das Salz nicht löslich. Es bildet mit schwefels. Nickeloxydul, -Kobaltoxydul, -Magnesia u. s. w. Doppelsalze, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten und mit den entsprechenden Salzen des Kali's und Rubidiumoxyds isomorph sind. Die Krystalle zeigen die Flächen 0P . ∞P . + P . [P∞] . + 2P∞ . ∞P2. Mit schwefels. Thonerde bildet das schwefels. Cäsiumoxyd einen in glasglänzenden regulären Octaëdern krystallisirenden Alaun. — *Chlorcäsium* CsCl krystallisirt in kleinen, undeutlich ausgebildeten Würfeln; schmilzt bei angehender Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen undurchsichtigen, sehr zerfliefslichen Masse; bei längerem Glühen an der Luft wird es etwas basisch. — *Chlorplatincäsium* CsCl, $PtCl_2$. Hellgelbes sandiges Pulver, das aus glänzenden, durchsichtigen, mikroscopischen regulären Octaëdern besteht. Ist von den drei Platindoppelchlorüren : des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, das schwerlöslichste, wie die folgende Tabelle zeigt, welche die in 100 Th. Wasser löslichen Salzmengen angiebt :

	KCl, $PtCl_2$	RbCl, $PtCl_2$	CsCl, $PtCl_2$.
0° C.	0,74	0,184	0,024
10	0,90	0,154	0,050
20	1,12	0,141	0,079
30	1,41	0,145	0,110
40	1,76	0,166	0,142
50	2,17	0,203	0,177
60	2,64	0,258	0,213
70	3,19	0,329	0,251
80	3,79	0,417	0,291
90	4,45	0,521	0,332
100	5,18	0,634	0,377

Rubidium und Cäsium und Verbindungen derselben.

Bezüglich der Spectren des Rubidium's und Cäsium's wie des von Kirchhoff und Bunsen bei ihren Untersuchungen angewandten vervollkommneten Apparats vgl. S. 40 ff.

Bei der Neutralisation von kohlens. Rubidiumoxyd mit reiner Ueberchlorsäure erhielt Louguinine (1) das *überchlors. Rubidiumoxyd* RbO, ClO_7, welches sich als schwerlösliches Krystallpulver abschied. Nach dem Umkrystallisiren aus heißem Wasser bildet das Salz ein wasserfreies luftbeständiges sandiges Pulver, aus harten glänzenden, undeutlich ausgebildeten, mikroscopischen Krystallen bestehend. Löst sich bei 21°,3 in 92 Th. Wasser; das Kalisalz bedarf da von nur 57,9 Th.; es schmeckt widerlich salzig, schmilzt leicht beim Erhitzen und zersetzt sich schon in schwächster Rothgluth in Sauerstoff und Chlorrubidium. — Nach einer beigefügten Notiz von Bunsen gehören die Krystalle des Salzes, welche aus wässeriger Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure erhalten werden, dem rhombischen Systeme an, und zeigen dieselben Flächencombinationen wie das überschlors. Kali, mit dem sie isomorph zu sein scheinen.

Cäsium und Rubidium sind mit Hülfe der Spectralanalyse von Grandeau (2) in bedeutender Menge neben Lithium in dem Mineralwasser von Bourbonnes les Bains (nach Bunsen, bis jetzt an jenen Metallen die reichste Quelle), in geringer Quantität im Wasser von Vichy, in bemerkenswerthen Mengen im böhmischen Lepidolith, Petalit von Utö, im finnländischen Triphyllin, wie auch in den Rückständen der Pariser Salpeterraffinerie und der belgischen Salpeterfabriken nachgewiesen worden. — Schrötter (3) hat dieselben Metalle in der Mutterlauge der Saline von Aussee und im Lithionglimmer von Zinnwald,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 123. — (2) Compt. rend. LIII, 1100; Instit. 1861, 380, 421; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 55. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIV, 218; J. pr. Chem. LXXXV, 458.

in welchem indeſs der Cäsiumgehalt vorherrscht, gefunden; und Redtenbacher (1) deren Anwesenheit in der Salzsoole von Ebensee, wie die von Rubidium neben Strontium und Lithium im Wasser von Hall in Oberösterreich dargethan.

Baryum. Baryumoxydhydrat. Alex. Müller (2) empfiehlt zur Darstellung des Baryumoxydhydrats aus Schwefelbaryum, sich des reinen käuflichen Zinkoxydes (3) statt des Kupferoxydes zu bedienen.

Calcium. Calciumverbindungen. Nach E. J. Reynolds (4) ist der kohlens. Kalk in den kohlens. Wässern nicht als saures Salz, sondern als neutrales, in veränderlichen Verhältnissen durch die Kohlensäure gelöst. Leitet man in Kalkwasser Kohlensäure, so bedarf der anfangs entstehende Niederschlag zu seiner Wiederauflösung, je nachdem man mehr oder weniger schüttelt, geringere oder gröſsere Mengen Kohlensäure und entsprechend kürzere oder längere Zeit. Als einen weiteren Beweis seiner Behauptung betrachtet Reynolds folgenden Versuch. Nimmt man zwei gleiche Quantitäten kohlens. Wasser, löst in der einen eine gewogene Menge von kohlens. Kalk und setzt nun zu beiden Lackmustinctur, so gebraucht man bis zum Eintritt der violetten Farbe gleiche oder beinahe gleiche Mengen derselben (5).

Janssen (6) hat eine Methode mitgetheilt, um den unterphosphorigs. Kalk leicht und ohne Gefahr rein darzustellen, sowie dessen Eigenschaften und Zersetzungen u. s. w. beschrieben, dabei auch eines neuen krystallisirenden Phosphorwasserstoffs P_3H_2, und eines bei 9° siedenden Phosphoräthyls C_4H_5, P Erwähnung gethan. Wir be-

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 153; J. pr. Chem. LXXXV, 458. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 52; J. pharm. [3] XXXIX, 318; Rép. chim. pure III, 328. — (3) Die Anwendung des Zinkoxydes ist schon früher von Kuczynski vorgeschlagen; vgl. Jahresber. f. 1855, 856. — (4) Chem. News III, 141; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 247. — (5) Zur besseren Beurtheilung dieser Angaben vgl. Jahresber. f. 1860, 615. — (6) Rép. chim. appliquée III, 398; Chem. News IV, 312.

schränken uns hier lediglich auf die Abhandlung zu verweisen, da es uns bezüglich der verschiedenen Resultate sehr nothwendig erscheint, bestätigende Versuche abzuwarten.

Beim Auflösen von krystallisirtem Chlorcalcium, welches zu technischen Zwecken in grofsen Mengen dargestellt war, erhielt Fritzsche (1) als Rückstand ein sandartiges krystallinisches Pulver, welches er nach der Reinigung von mehreren Beimengungen als ein Doppelsalz aus 1 Aeq. Chlorcalcium, 2 Aeq. kohlens. Kalk und 6 Aeq. Krystallwasser erkannte. Durch längere Berührung mit Wasser werden die Krystalle zersetzt, unter allmäliger Lösung des Chlorcalciums und Zurückbleiben von Gerippen von kohlens. Kalk, welche unter dem Mikroscop als eine Aneinanderreihung kugeliger amorpher Massen erscheinen (2). Wird das Krystallwasser aus dem Doppelsalze ausgetrieben, so trennen sich die beiden übrigen Bestandtheile von einander, wobei der kohlens. wieder in den genannten Gerippen erscheint. Das Salz kann künstlich erhalten werden, wenn man eine mit Ammoniak versetzte Lösung von reinem Chlorcalcium an der Luft stehen läfst, und wird die Bildung jenes befördert durch Vermehrung der Kohlensäure in der über der Lösung stehenden Luft.

Magnesium. Magnesiumverbindungen.

De la Provostaye (3) hat die Krystalle von phosphors. Ammoniak-Magnesia aus dem Guano von Patagonien (Guano de carrière) untersucht und gefunden, dafs ihre Formen auf die Grundform des Struvits zurückführbar sind. Mit Zugrundelegung der Stellung für diese, in welcher die Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Haupt-

(1) N. Petersb. Acad. Bull. III, 285; J. pr. Chem. LXXXIII, 213; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 225. — (2) Nach Fritzsche hat sich hierbei das Doppelsalz als solches aufgelöst und der kohlens. Kalk sich erst aus dieser, unmittelbar nach dem Entstehen sich zersetzenden Auflösung abgeschieden und es zeigen die Gerippe noch die Form und Gröfse der ursprünglichen Krystalle. — (3) Compt. rend. LIII, 442; J. pharm. [3] XLI, 275.

axe = 0,5429 : 1 : 0,6233 (1) (= 1 : 1,842 : 1,127) wurden an ihnen die Flächen $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, $\bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} 3$, $^3/_2 \breve{P} \infty$, $^1/_2 \bar{P} \infty$ und $0 P$ gefunden, während alle Individuen durch das Vorwalten Einer Fläche $\infty \breve{P} \infty$ hemimorph erschienen.

H. Schiff (2) hatte früher, bei Vergleichung der von Gerlach (3) und von Ihm bestimmten spec. Gew. der wässerigen Lösung verschiedener Salze, bezüglich des Chlormagnesiums auf ein Maximum der Differenz von 0,0651 zwischen den beiderseitigen Bestimmungen aufmerksam gemacht; neue Untersuchungen (4) mit vollkommen reinem Chlormagnesium haben Ihm Werthe ergeben, nach welchen sich Gerlach's Zahlen als richtig erweisen. Für die nach Gerlach 74,81 pC. Salz enthaltende concentrirte Lösung fand Dieser das spec. Gew. 1,334, nach Schiff's Bestimmungen berechnet es sich zu 1,333.

Cer-Verbindungen.

Nach Untersuchungen von Nordenskiöld (5) kann man *Ceroxyduloxyd* in Krystallen des regulären Systems erhalten, meistens in Combinationen des Octaëders und Würfels als Mittelkrystall, wenn Cerchlorür mit etwas Borax 48 Stunden im Porcellanofen geglüht und die Schmelze mit Salzsäure behandelt wird, wobei sie in ein schweres Pulver meist farbloser und durchsichtiger Krystalle zerfällt, die sich nicht in Salzsäure, schwierig in Schwefelsäure lösen und ein spec. Gew. von 6,94-6,93 bei 15,5° haben. Bei einem anderen Versuche erhaltene ziegelrothe Krystalle hatten ein spec. Gew. von 7,09 bei 14,5°.

L. Th. Lange (6) hat Untersuchungen über einige neue Cerverbindungen bekannt gemacht. Zur Darstellung derselben wurde aus schwedischem Cerit das Cer nach

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 28. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 45; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 353. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 42. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 90. — (5) Pogg. Ann. CXIV, 612; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 481. — (6) J. pr. Chem. LXXXII, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 449; Rép. chim. pure III, 471.

Cer-Verbindungen.

der von Holzmann (1) vervollständigten Trennungsart Bunsen's abgeschieden und das erhaltene reine schwefels. Ceroxydoxydul durch Kochen mit Aetzkali in Ceroxyduloxydhydrat übergeführt. Der Anfangs röthliche Niederschlag wurde bei anhaltendem Decantiren mit siedendem Wasser von oben an schwefelgelb, welche Farbe er auch nach dem Trocknen behielt; bei starkem Glühen verlor das Pulver noch Kohlensäure und wurde röthlich. Beim Digeriren des gelben Ceroxydoxyduls mit Schwefelsäure wie mit Salpetersäure bemerkt man einen chlorähnlichen Geruch; in einen Strom von Schwefelwasserstoffgas geschüttet entzündet das Ceroxyduloxyd dasselbe unter Umwandlung in Oxydul und Cersulfuret. Diese Reaction geht schon vor sich in der Kälte und in feuchtem Schwefelwasserstoffgas. Mit Sauerstoff in Berührung oxydirt sich das Gemenge zu Ceroxyduloxyd, im feinzertheilten Zustand unter Feuererscheinung, in dichteren Massen unter starkem Erhitzen und Entwickelung von schwefliger Säure, sogar im feuchten Zustande unter Wasser. Leitet man in einer Glasröhre trockenes Schwefelwasserstoffgas über getrocknetes Ceroxydoxydul, so wird sämmtliches Gas absorbirt bis das Ceroxydoxydul vollständig zersetzt ist, es bildet sich ein grünlich-graues Pulver; wird dieses während dem Ueberleiten des Gases zum schwachen Glühen erhitzt, so erhält man schliefslich ein Product, welches wechselnde Mengen von Cersulfuret enthält. Die Lösung des Ceroxyduloxyds in Schwefelsäure liefert eine rothgelbe Flüssigkeit, welche so oxydirende Eigenschaften besitzt, dafs sie als Oxydationsmittel in der Mafsanalyse Anwendung finden kann. Trockenes Ceroxyduloxyd löst sich in Jodwasserstoffsäure leicht unter Abscheidung von Jod auf; verwandelt man das freie Jod durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoffsäure, dampft die Flüssigkeit unter Durchleiten

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 132.

Cer-Verbindungen.

von Schwefelwasserstoff ein, filtrirt, so erhält man eine farblose Lösung von *Jodcerium*, welche über Schwefelsäure dünne farblose, wasserhelle Krystalle absetzt, die an der Luft zu einer braunen Lösung zerfließen. — Beim Digeriren von Ceroxyduloxyd mit einem Gemenge von Salzsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure erhielt Lange farblose Krystalle von der Formel 2 CeCl + 9 HO. Die Lösung von schwefels. Ceroxydul giebt mit Kaliumeisencyanür einen weißen, an der Luft bläulich werdenden Niederschlag, der beim Trocknen pyrophorisch wird, bei hinreichendem Luftzutritt unter Bildung von Eisenoxyd und Ceroxyduloxyd verglimmt. — Löst man Ceroxyduloxyd unter Anwendung reducirender Substanzen, z. B. Alkohol, in concentrirter Salpetersäure, filtrirt und dampft zum Syrup ein, so erhält man beim Erkalten eine schwach rosafarbene Krystallmasse, das *salpeters. Ceroxydul* $CeO, NO_5 + 4 HO$, welches bei 150° länger getrocknet 2 Aeq. HO verliert, bei 200° zersetzt wird. Dampft man ein Gemisch der Lösungen von salpeters. Ceroxydul und salpeters. Kali zum Syrup ein, so erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine glänzende Krystalle, deren Zusammensetzung nicht ganz constant ist; eine Analyse ergab die Formel $2 KO, NO_5 + 3 CeO, NO_5 + 4 HO$. Durch Lösen gleicher Aequivalente Ceroxyduloxyd und Magnesia in Salpetersäure unter Alkoholzusatz erhält man die *salpeters. Ceroxydul-Magnesia* $CeO, NO_5 + MgO, NO_5 + 8 HO$; schwach-rosagefärbte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle; sie verlieren bei 110° 3 Aeq. Wasser, bei 200° unter Schmelzen den Rest. Löst man kohlens. Manganoxydul in Salpetersäure, fügt salpeters. Ceroxydul und Alkohol hinzu, und dampft ein, so erhält man nach dem Erkalten große zart-rosenrothe Krystalle von *salpeters. Ceroxydul-Manganoxydul* $CeO, NO_5 + MnO, NO_5 + 8 HO$, die bei 150° 4 Aeq. HO unter theilweiser Zersetzung verlieren. Salpeters. Ceroxydul mit salpeters. Kobaltoxydul vermischt und stark eingedampft, giebt bei längerem Stehen über

Cer-Verbindungen.

Schwefelsäure und Aetzkali braune oder rubinrothe Krystalle $CeO, NO_5 + CoO, NO_5 + 8 HO$, die an der Luft zerfliefsen. Das *salpeters. Ceroxydul-Nickeloxydul* $CeO, NO_5 + NiO, NO_5 + 8 HO$ in gleicher Weise, wie das vorige Salz, unter Anwendung von salpeters. Nickeloxydul erhalten, bildet grofse smaragdgrüne luftbeständige Krystalle. — *Salpeters. Ceroxydul-Zinkoxyd* $CeO, NO_5 + ZnO, NO_5 + 8 HO$ krystallisirt aus einer heifs gemischten Lösung von salpeters. Ceroxydul mit salpeters. Zinkoxyd in grofsen farblosen Krystallen. — Die salpeters. Doppelsalze des Ceroxyduls mit den Basen der Magnesiagruppe krystallisiren aus möglichst neutralen Lösungen sehr gut in regelmäfsig sechseckigen Tafeln, doch kommen bisweilen hemiëdrische Formen vor und häufig sind drei gegenüberliegende Seiten gröfser, als die drei anderen dazwischen liegenden.

Lange hat auch das *Ceriumplatincyanür* $CeCy + PtCy + 6 HO$ untersucht, und seine Resultate stimmen mit den von Czudnowicz (1) erhaltenen überein. — *Essigs. Ceroxydul* $CeO, C_4H_3O_3 + HO$, erhalten durch Lösen von Ceroxydul in Essigsäure, oder Zersetzung von schwefels. Ceroxydul mit essigs. Baryt, krystallisirt in kleinen, strahlenförmig gruppirten Nadeln, welche das 1 Aeq. HO in trockener Luft unter Beibehaltung ihrer Krystallform verlieren, bei 115° getrocknet verkohlen sie bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen und hinterlassen geglüht Ceroxydoxydul. Das Salz ist in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Bei vorsichtigem Versetzen einer Lösung von schwefels. Ceroxyduloxyd mit essigs. Baryt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erhält man nach dem Filtriren eine klare Lösung, welche Essigsäure und Ceroxyduloxyd enthält.

Holzmann (2), gleichzeitig mit Lange mit der

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 126. — (1) J. pr. Chem. LXXXIV, 76; Phil. Mag. [4] XXII, 216.

Cer-Verbindungen.

Untersuchung der Doppelsalze des Ceroxyduls beschäftigt, hat, nachdem Letzterer seine Resultate veröffentlicht, seine Arbeit über diesen Gegenstand aufgegeben und seine Beobachtungen nur insoweit mitgetheilt, als sie mit denen Lange's nicht übereinstimmen. — Das Magnesium-Doppelsalz ist nach Holzmann nicht schwach rosa gefärbt, sondern vollkommen farblos und enthält nur 6 At. Krystallwasser. Die Krystalle, die oft schön ausgebildete sechsseitige rhomboëdrische Tafeln darstellen, zerfliefsen langsam an der Luft. Das salpeters. Doppelsalz des CeO mit Ammoniak $2\,CeO, NO_5 + NH_4O, NO_5 + 8\,HO$ ist von Lange nicht beschrieben. Man erhält es durch Vermischen gleicher Theile der ziemlich concentrirten Lösungen, Eindampfen, Auskrystallisiren über Kalk und Chlorcalcium; das Salz ist farblos, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfliefst an feuchter Luft. Holzmann hat auch das salpeters. Doppelsalz des Ammoniaks und Ceroxyduloxyds $2\,NH_4O, CeO, 3\,NO_5 + Ce_4O_3, 3\,NO_5 + 3\,HO$ dargestellt, durch Mischen der beiden Salzlösungen und Verdunsten über Aetzkalk und Chlorcalcium; es bildet leicht zerfliefsliche orangerothe, warzenförmig gruppirte Krystalle, welche aus mikroscopischen sechsseitigen Prismen bestehen (1). Mischt man eine Lösung von Cerchlorür mit Platinchlorid, so erhält man nach dem Eindampfen der Lösung orangefarbene Krystalle, $2\,CeCl, PtCl_2 + 8\,HO$, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind, im Wasserbade schmelzen und in feuchter Luft zerfliefsen. Eine alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten über Chlorcalcium schön ausgebildete rechtwinkelige Prismen.

(1) Bei dem Versuche, ein salpeters. Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Anilin darzustellen, oxydirte sich letzteres unter Abscheidung schmutziggrüner Flocken; selbst geringe Mengen von CeO, Ce_2O_3 können so aufgefunden werden, denn die Flüssigkeit nimmt in verdünntem Zustand sogleich eine rothe Farbe an. Das salpeters. Ceroxydul scheint indessen mit organischen Basen Doppelsalze zu bilden, mit deren Untersuchung Holzmann beschäftigt ist.

Cer-Verbindungen.

Vermischt man concentrirte Lösungen von Cerchlorür mit Jodzink, so erhält man bei längerem Stehenlassen über Aetzkalk und Chlorcalcium meist einen zähen Syrup, selten krystallisirtes Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich ist und in der Wärme zersetzt wird.

Czudnowicz (1) hat weitere Beiträge zur Kenntnifs der Ceroxydulverbindungen geliefert. — Es ist nach Ihm das fast weifse, aus mikroscopischen Prismen oder Körnern bestehende *kohlens. Ceroxydul* $CeO, CO_2 + 3 HO$, welches man durch Wechselzersetzung von schwefels. Ceroxydul mit anderthalbs. kohlens. Ammoniak, indessen stets mit etwas Ceroxydoxydulhydrat verunreinigt erhält, die einzige zwischen Kohlensäure und Ceroxydul bestehende Verbindung. Das Salz läfst sich durch Wärme nicht von seinem Krystallisationswasser befreien, ohne Kohlensäure zu verlieren und sich höher zu oxydiren. In Wasser, neutralen Salzlösungen und doppelt-kohlens. Alkalien ist es unlöslich. Bei Anwendung von einfach- oder doppeltkohlens. Natron, statt kohlens. Ammoniak, zur Darstellung des Salzes, erhält man, bedeutend mehr durch Ceroxydoxydul verunreinigte Niederschläge. — *Bernsteins. Ceroxydul* $2 CeO, C_8H_4O_6 + 3 HO$, wird aus einer Lösung von schwefels. Ceroxydul durch neutrales bernsteins. Ammoniak als weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver gefällt. In saurer Lösung wie bei einem Ueberschufs von bernsteins. Ammoniak verschwindet der Niederschlag wieder, in Wasser oder neutraler Lösung ist er schwer löslich. Bei 100° sehr langsam, bei 150° rascher entweicht das Wasser; über 200° erhitzt zersetzt sich das Salz unter Aufblähen. Aus neutralem weins. Ammoniak und überschüssigem schwefels. Ceroxydul erhält man einen amorphen Niederschlag $2 CeO, C_8H_4O_{10} + 6 HO$, der sich in weins. Alkalien, Säuren, fixen Alkalien und Ammoniak

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 277; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 456; Rép. chim. pure IV, 6.

Cer-Verbindungen.

löst, bei 100° sein Wasser verliert und etwas höher erhitzt unter Bräunung sich zersetzt. Das *traubens. Ceroxydul* ist dem weins. Salze vollkommen gleich. Beim Versetzen einer Lösung von neutralem citrons. Natron mit überschüssigem schwefels. Ceroxydul bildet sich ein voluminöser, beim Stehen krystallinisch werdender Niederschlag von *citrons. Ceroxydul* $3CeO, C_{12}H_5O_{11} + 7HO$, welches sich in Säuren, selbst Citronensäure und in citrons. Natron leicht löst, in Wasser dagegen so gut wie unlöslich ist; verliert bei 100° 2HO, bei 120° beginnt die Zersetzung, höher unter Luftzutritt erhitzt bleibt reines Ceroxyduloxyd zurück. Durch Mischen von schwefels. Ceroxydul mit benzoës. oder hippurs. Ammoniak erhält man das *benzoës.* oder *hippurs. Ceroxydul.* Ersteres, $CeO, C_{14}H_5O_3 + 2HO$ ist ein körniges Krystallpulver, löslich in schwefels. Ceroxydul und Säuren, schwerlöslich in Wasser; bei 100° verliert es sein Wasser; darüber erhitzt zersetzt es sich. Das hippurs. Ceroxydul $CeO, C_{18}H_8NO_5 + 3HO$ scheidet sich in Häuten und zu Warzen gruppirten mikroscopischen Nadeln aus, die in neutraler Lösung schwer, in freien Säuren, selbst Hippursäure, wie auch in schwefels. Ceroxydul leicht löslich sind, bei 100° ihr Wasser verlieren, bei 120° aber anfangen sich zu zersetzen. Beide Salze halten hartnäckig etwas Schwefelsäure zurück, die durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Für das durch Lösen von kohlens. Ceroxydul in Essigsäure, Filtriren und Verdampfen erhaltene $CeO, C_4H_3O_3 + HO$ fand Czudnowicz dieselben Eigenschaften wie Lange (1), nur läſst sich nach ersterem das Wasser nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben, wenig über 100° beginnt schon die Zersetzung, wobei das Salz zusammenbackt und schlieſslich Ceroxyduloxyd zurückläſst.

Die Oxyde von Cer, Lanthan und Didym werden bei ihrer Trennung, nach der Methode von Mosander nicht

(1) Vgl. S. 187.

Cer-Verbindungen.

vollkommen rein erhalten. Das nach Behandlung der Oxyde mit verdünnter Salpetersäure ungelöst bleibende Ceroxydul wird nach R. Hermann (1) am besten durch Lösen in Schwefelsäure, Vermischen der Lösung mit viel Wasser und Erwärmen, wobei ganz reines basisch-schwefels. Ceroxydoxydul ausgeschieden wird, gereinigt. Lanthanoxyd und Didymoxyd trennt man durch Krystallisation ihrer schwefels. Salze; aus der kalt bereiteten concentrirten Lösung beider Salze scheidet sich beim Erwärmen zuerst schwefels. Lanthanoxyd ab, das schwefels. Didymoxyd bleibt gröſstentheils gelöst. Diese Lösung wird bei Zimmerwärme zur Trockne verdunstet, das Krystallgemenge mit kaltem Wasser behandelt, so vorzugsweise das schwefels. Didymoxyd gelöst, die Lösung wieder eingetrocknet, mit kaltem Wasser behandelt und diese Operation so lange wiederholt, als sich dabei noch schwefels. Lanthanoxyd abscheiden läſst. Zur vollständigen Reinigung der nun getrennten Salze löst man sie in Wasser, fällt einen Theil der Lösung mit Ammoniak, wascht den Niederschlag aus, mischt ihn noch feucht mit der übrigen Salzlösung und läſst das Gemisch in mäſsiger Wärme einige Tage unter häufigem Umrühren stehen. Beim unreinen schwefels. Lanthanoxyd fällt hierbei das basisch-schwefels. Lanthanoxyd noch vorhandenes schwefels. Didymoxyd vollständig aus und aus der bleibenden Lösung erhält man reines schwefels. Lanthanoxyd krystallisirt; beim unreinen schwefels. Didymoxyd löst sich das im Niederschlag noch enthaltene basische schwefels. Lanthanoxyd vollständig in der Flüssigkeit und schlägt basisch-schwefels. Didymoxyd nieder. Den nach einigen Tagen nur noch aus reinem basisch-schwefels. Didymoxyd bestehenden Niederschlag filtrirt man ab, löst in Schwefelsäure und krystallisirt.

(1) Bull. de la soc. des naturalistes à Moscou 1860, Nr. IV, 543; J. pr. Chem. LXXXII, 385; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 438; Chem. News IV, 72, 87; N. Arch. ph. nat. XI, 354; Rép. chim. pure IV 53.

Lanthan, Didym und Verbindungen derselben.

R. Hermann (1) hat die Atomgewichte des Lanthans und Didyms neu hestimmt, wie auch Salze der beiden untersucht. Aus den Analysen des kohlens. und des schwefels. Lanthanoxyds wie des Chlorlanthans ergab sich das Atomgewicht des Lanthans zu 46,44 (2). Durch Glühen von kohlens.-, klees.- oder schwefels. Lanthanoxyd, Anfangs unter Hinzutritt der Luft, darauf unter Einwirkung von reducirenden Gasen (Gase der Lampenflamme oder Wasserstoff) erhält man das *Lanthanoxyd* LaO. Weifse Stücke von der Textur des Superoxyds, spec. Gew. 5,94. Das *Lanthansuperoxyd* $La_{64}O_{65}$ werde durch Glühen von kohlens.- oder oxals. Lanthanoxyd unter Luftzutritt in lachsfarbenen Stücken von erdigem Bruch erhalten; durch Glühen von salpeters. Lanthanoxyd unter Luftzutritt erhalte man es als seideglänzende, schwammige, bräunlichgraue Masse, lachsfarbenes Pulver liefernd. Es löst sich in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure unter Sauerstoffentwickelung; mit Salzsäure entbindet es etwas Chlor. Diese Lösungen, wie die des Lanthanoxyds in den genannten Säuren werden durch Phosphorsäure, Oxalsäure und Kaliumeisencyanür weifs gefällt; die Borax- und Phosphorsalzgläser der Lanthanoxyde sind farblos, letztere werden leicht trübe. Das Lanthanoxyd zieht aus der Luft Wasser und Kohlensäure an, in Berührung mit Wasser verwandelt es sich in Lanthanoxydhydrat, ein zartes weifses, dem Kalkhydrat ähnliches Pulver. Beim Fällen von Lanthansalzen mit Kali-

(1) In der S. 191 angef. Abhandl. — (2) Die von Otto und Choubine erhaltenen Zahlen sind nach Hermann unrichtig, weil beim Fällen einer Lösung von schwefels. Lanthanoxyd durch Barytsalze sich ein sehr schwer lösliches Doppelsalz bildet, welches das Gewicht des schwefels. Baryts erhöht, wodurch dann das Atomgewicht des Lanthans viel zu niedrig ausfällt. Derselbe Umstand ist Ursache der Ungenauigkeit der Marignac'schen Zahl. Vgl. außerdem Jahresber. f. 1849, 265; f. 1858, 341. Die Zahlen von Rammelsberg, Holzmann, Mosander und Czudnowicz liegen zwischen 44,38 und 46,76.

Lanthan, Didym und Verbindungen derselben.

oder Natronhydrat erhält man es als aufgequollenen durchscheinenden Niederschlag, der an der Luft rasch Kohlensäure anzieht. Ammoniak giebt mit Lanthanlösungen kein Hydrat, sondern basische Verbindungen. — In Betreff des *Schwefellanthans* bestätigt Hermann die Angaben von Mosander (1). — Wird eine Lösung von Lanthanoyd in Salzsäure mit Salmiak versetzt, eingedampft, der Salmiak durch Glühen verjagt, so bleibt *Chlorlanthan* LaCl als geschmolzene Masse von strahlig-krystallinischem Gefüge, welche an feuchter Luft zerfliefst und sich leicht in Alkohol löst. Läfst man die Lösung von Lanthanoxyd oder Lanthansuperoxyd in Salzsäure zum Syrup verdunsten, so erstarrt dieser über Schwefelsäure zu einer strahligen Salzmasse LaCl + 4HO. Beim Erhitzen dieser in feuchter Luft erhält man unter Verlust von Wasser und Salzsäure ein Gemenge von Lanthanchlorid und *Lanthanoxychlorid*, welches letztere nach dem Behandeln mit Wasser als weifses Pulver zurückbleibt 3LaO, LaCl; unlöslich in Wasser; Salzsäure und Salpetersäure lösen es langsam. — *Chlorlanthan-Quecksilberchlorid* LaCl, 3HgCl + 8HO wurde nach Marignac's (2) Angaben erhalten und die von ihm angegebenen Eigenschaften bestätigt. — Schwefels. Lanthanoxyd giebt mit Fluornatrium einen flockigen weifsen, wenig in Salzsäure löslichen Niederschlag von *Fluorlanthan*. — Schwefels. Lanthanoxyd giebt mit einfach kohlens. Natron einen durchscheinenden Niederschlag, der schnell bei 100° getrocknet weifse Stücke mit erdigem Bruch liefert. Es ist dies $^1/_3$ gewässertes kohlens. Lanthanoxyd 3LaO, CO_2 + HO. Wird schwefels. Lanthanoxyd mit einfach- oder doppelt-kohlens. Natron gefällt und der Niederschlag bei Zimmerwärme getrocknet, so erhält man seideglänzende, talkartige Schüppchen von 2LaO,CO_2 + 5HO. In Be-

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II. Bd., 268. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 138.

Lanthan, Didym und Verbindungen derselben.

treff des *jods. Lanthanoxyds* LaO, $JO_5 + HO$, hat Hermann Holzmann's (1) Angaben und bezüglich des *broms. Lanthanoxyds* LaO, $BrO_5 + 5HO$ Rammelsberg's (2) wie Marignac's (3) Angaben bestätigt gefunden. Wird schwefels. Lanthanoxyd kalt mit seinem Aequivalent Phosphorsäure gemischt, so fällen zu einem weifsen Pulver austrocknende Flocken 3 LaO, 2 PO_5; wird dagegen die erwärmte Lösung von schwefels. Lanthanoxyd nach und nach mit Phosphorsäure versetzt, so erhält man einen weifsen pulverigen Niederschlag 3 LaO, PO_5. — *Salpeters. Lanthanoxyd* LaO, NO_5 wird erhalten durch rasches Eindampfen der Lösung des Oxydes in Salpetersäure als zerfliefslicher, in Alkohol leicht löslicher Firnifs; beim freiwilligen Verdunsten der syrupdicken Lösung des Salzes über Schwefelsäure erstarrt jene zu einer strahligen Masse LaO, $NO_5 + HO$. Das rhomboëdrische Doppelsalz aus *salpeters. Lanthanoxyd* und *salpeters. Magnesia* fand Hermann, auch im Uebrigen mit Holzmann (4) und Carius übereinstimmend, LaO, $NO_5 + MgONO_5 + 8HO$. Ein *basisch-schwefels. Lanthanoxyd* erhält man durch Fällen von schwefels. Lanthanoxyd mit überschüssigem Ammoniak als milchweifsen durchscheinenden Niderschlag, der zu kreideähnlichen Stücken austrocknet. — *Einfach-schwefels. Lanthanoxyd*, durch blofses Krystallisiren wohl kaum didymfrei zu erhalten, stellt man am besten nach der oben angegebenen Methode dar. Man erhält beim Abdampfen der dort erhaltenen Lösung das reine Salz in farblosen, in Wasser leicht löslichen Krystallen LaO, SO_3; beim Erwärmen der concentrirten Lösung fällt LaO, $SO_3 + 3HO$, gewöhnlich sternförmig gruppirte zarte Nadeln bildend. Lösungen von Lanthansalzen geben mit schwefels. Kali einen weifsen, im Ueberschufs des Fällungs-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 135. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II Bd., 268. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 139. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 135.

Lanthan, Didym und Verbindungen derselben.

mittels unlöslichen Niederschlag, $LaO, SO_3 + KO, SO_3$. Oxalsäure und oxals. Ammoniak geben in Lanthanlösungen einen weifsen Niederschlag, der bei 100° getrocknet der Formel LaO, C_2O_3 entspricht. (1).

Es folgen nun die Beiträge zur Kenntnifs des Didyms und seiner Verbindungen, welche R. Hermann (2) geliefert hat. — Aus der Bestimmung des Didymoxyds im schwefels. Didymoxyd (durch Ausfällen mit oxals. Ammoniak und Glühen des Niederschlags), wie aus der Bestimmung des Chlors im Didymchlorid, fand Hermann das Atomgewicht des Didyms im Mittel = 47,48 (Marignac (3) hatte die Zahl 48,0 als annähernd richtig angenommen). Das *Didymoxyd*, erhalten durch Glühen des oxals. Salzes, bildet weifse Massen von erdigem Bruch und dem spec. Gew. 6,64; durch Glühen von Didymhyperoxyd in Wasserstoffgas erhält man es in weifsen Massen von der Textur des Superoxyds. *Didymoxydhydrat* wird durch Kali- und Natronhydrat aus den Didymsalzlösungen als schleimiger, durchscheinender, blafs-bläulich-rosenrother Niederschlag erhalten, der zu fleischrothen Stücken austrocknet, die indessen stets Kohlensäure enthalten. Ammoniak fällt aus Didymsalzen basische Salze von der Farbe und Beschaffenheit des frisch gefällten Hydrats. Das *Didymhyperoxyd* $Di_{32}O_{33}$, durch Glühen des salpeters. Didymoxyds an der Luft erhalten, bildet eine braune seideglänzende schwammige Masse; durch Glühen des oxals. Salzes erhält man es als

(1) Oxals. Lanthan-Didymoxyd oder Ceroxydul erhält man in vollkommen ausgebildeten Rhomboëdern nach Holzmann (J. pr. Chem. LXXXIV, 81), wenn man die Salze in ziemlich concentrirter warmer Salpetersäure löst, dann über Aetzkali langsam verdunsten läfst. Ein saures Salz wird so nicht erhalten, selbst nicht beim gleichzeitigen Lösen freier Oxalsäure. Wendet man zur Lösung zu concentrirte Säure an, und erwärmt man bis zum Sieden, so tritt theilweise Zersetzung des Salzes ein. — (2) Vgl. in der S. 191 angef. Abhandl. Vgl. Marignac's Untersuchungen in den Jahresber. f. 1849, 263; f. 1853, 340 ff.; f. 1854, 128. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 342.

Lanthan, Didym und Verbindungen derselben.

kastanienbraunes Pulver. In Wasserstoffgas, oder unter Abschlufs der Luft und Zutritt der desoxydirenden Flammengase geglüht wird das Superoxyd zu weifsem Oxyd, letzteres beim Glühen an der Luft wieder augenblicklich braun. In Sauerstoffsäuren löst sich das Superoxyd unter Sauerstoffentwickelung, mit Salzsäure entwickelt es etwas Chlor. Ein Didymsuperoxyd mit gröfserem Sauerstoffgehalt darzustellen gelang Hermann ebensowenig, wie Marignac. Didymsuperoxyd wie Didymoxyd lösen sich leicht unter starker Erwärmung in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure zu rosenrothen Flüssigkeiten, welche durch Phosphorsäure, Oxalsäure und Kaliumeisencyanür weifs gefällt werden. Die Didymoxyde bilden mit Borax und Phosphorsalz (hiermit nur bei starker Sättigung) in der äufseren wie inneren Löthrohrflamme rosenroth gefärbte Gläser. Durch Glühen des aus einer Lösung von Didymoxyd in Salzsäure durch hinreichend Salmiak entstehenden und getrockneten Doppelsalzes erhält man geschmolzenes *Chlordidym* DiCl als rosenrothe Salzmasse von strahlig-krystallinischer Textur. Beim Lösen desselben in Wasser bleibt gewöhnlich etwas Didymoxychlorid in Form rosenrother perlmutterglänzender Blättchen zurück. Das Chlordidym zerfliefst an feuchter Luft und löst sich leicht in Alkohol. Wird gewässertes Chlordidym, als körnige Salzmasse erhalten durch Lösen von Didymoxyd oder Didymsuperoxyd in Salzsäure und Abdampfen zum Syrup, erhitzt, so entweicht aufser Wasser viel Salzsäure und es bildet sich Didymoxychlorid als weifses, in Wasser unlösliches, in Salzsäure nur schwerlösliches Pulver. Fluornatrium erzeugt in Didymsalzen einen in Salzsäure nur wenig löslichen Niederschlag. Versetzt man eine kalte Lösung von schwefels. Didymoxyd mit ihrem Aequivalent Phosphorsäure (1 At. PO_5 auf 3 At. DiO), so werden $^2/_3$ des DiO als *phosphors. Didymoxyd* gefällt, während $^1/_3$ in der freien Säure gelöst bleibt. Der flockige Niederschlag ergiebt beim Trocknen ein weifses Pulver 3DiO, $2PO_5$

Lanthan, Didym und Verbindungen derselben.

$+ 5HO$. Der gelöst gebliebene Theil wird durch Ammoniak als durchscheinender Kleister gefällt, der zu durchscheinenden rosenrothen Stücken von muscheligem Bruch eintrocknet. *Basisch-schwefels. Didymoxyd* $3DiO, SO_3 + 8HO$ wird erhalten durch Fällen von schwefels. Didymoxyd mit überschüssigem Ammoniak als licht-bläulich-rosenrother Niederschlag, der zu rosenrothen Stücken mit erdigem Bruch austrocknet. Das gewässerte Chlordidym, salpeters. Didymoxyd, schwefels. Didymoxyd, oxals. Didymoxyd sind von Hermann ebenfalls untersucht worden und stimmen seine Resultate mit den von Marignac erhaltenen im Wesentlichen überein; in Betreff der Zusammensetzung des letzten Salzes glaubt Hermann, dafs dieselbe wohl ebenso schwankend sein dürfte, wie bei den ähnlichen Doppelsalzen des Ceroxyduls und Lanthanoxyds.

Ein als rein bezeichnetes *kohlens. Lanthanoxyd* lieferte Nordenskiöld (1) beim Schmelzen mit Borax und Boraxschmelze im Porcellanofen nach dem Behandeln mit warmem Wasser ein glänzendes bräunliches Krystallpulver, in welchem mikroscopische, regelmäfsige sechsseitige, durch sechsseitige Pyramiden abgestumpfte Prismen neben gestreiften Prismen zu erkennen waren. Erstere scheinen reines Lanthanoxyd, letztere ein bors. Salz $6LaO, BO_3$ zu sein. Reines Lanthanoxyd krystallisirt indessen nicht hexagonal, sondern rhombisch mit den Combinationen $\infty P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot P \cdot 2 \breve{P} \infty$ und dem annähernden Axenverhältnifs a : b : c (c die Hauptaxe) = 1 : 0,5658 : 0,6863; das spec. Gew. der mit wenig bors. Salz vermischten Krystalle ist 5,296 bei 16°. — In der oben angegebenen Weise erhielt Nordenskiöld aus *Didymoxyd* ziemlich grofse himbeerrothe gestreifte Prismen von 5,825 spec. Gew. bei 14° und 90,9 pC. Didymoxyd = $6DiO, BO_3$, ein andermal ein graurothes Krystallpulver mit 87 pC. Didymoxydgehalt.

(1) In der S. 184 angef. Abhandl.

Rammelsberg (1) theilt mit, dafs diejenigen schwefels. Oxyde des Didyms, Cadmiums und Yttriums, welche auf 3 At. Salz 8 At. Wasser enthalten, sich bezüglich ihrer Krystallformen in der Weise aufeinander zurückführen lassen, dafs man unbedingt zur Annahme ihrer Isomorphie gezwungen werde.

Aluminium-Verbindungen.

Alex. Mitscherlich (2) hat über das Verhalten der Thonerde zum Wasser Mittheilungen gemacht. Das aus schwefels. Thonerde oder der Doppelverbindung des Chlornatriums mit Chloraluminium durch Ammoniak gefällte, völlig ausgewaschene, 12 Stunden bei 60° und dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade getrocknete Thonerdehydrat entwickelte weiter erhitzt von 130° an Wasser und hatte nach starkem Rothglühen 3 At. verloren. Ebenso enthält der Gibbsit 3 At. HO, während der Diaspor nur 1 At. enthält. Thonerde, die nicht höher als bis zur schwachen Rothgluth erhitzt ist, hat die Eigenschaft, wieder unter starker Wärmeentwickelung Wasser aufzunehmen und der Wassergehalt des so erhaltenen Thonerdehydrats ist verschieden, je nachdem die gefällte Thonerde oder der Gibbsit stark erhitzt war. Gefällte Thonerde oder Gibbsit mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt liefern Hydrate, die nahezu 1 At. HO enthalten.

Zur Darstellung von Natronalaunen (besonders Chromoxyd- und Eisenoxyd-Natronalaun) giebt Gentele (3) folgendes Verfahren. Man mischt die kalt bereiteten Lösungen von 1 Aeq. Thonerde-Natronalaun in wenig Wasser und 1 Aeq. Chromoxyd-Kalialaun in viel Wasser, wobei sogleich ein Theil gewöhnlicher blafsröthlich gefärbter Kalialaun herausfällt, ein anderer Theil setzt sich beim freiwilligen Abdunsten der Flüssigkeit in grofsen Krystallen ab. Die so

(1) Berl. Acad. Ber. 1861, 891; Pogg. Ann. CXV, 579; J. pr. Chem. LXXXV, 79; Chem. Centr. 1862, 25; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 376. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 468: im Ausz. Rép. chim. pure IV, 261. — (3) J. pr. Chem. LXXXII, 56; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 222; Chem. Centr. 1861, 192.

Aluminium-Verbindungen.

auf einen kleinen Raum gebrachte Flüssigkeit überschichtet man ohne zu mischen mit Alkohol und stellt in die Kälte, wo nach einiger Zeit der Chromoxyd-Natronalaun in Octaëdern anschiefst, die nicht wie der Chromoxyd-Kalialaun roth, sondern grün sind und leicht verwittern. In derselben Weise erhält man den Eisenoxyd-Natronalaun in farblosen, verwitternden Krystallen.

Tissier (1) hat Untersuchungen über die Einwirkung des Aluminiums auf Schwefelmetalle veröffentlicht. Wird in geschmolzenes Aluminium Schwefelsilber gebracht, so bildet sich, unter Verbrennung des meisten Schwefels, eine Legirung von Aluminium und Silber und zugleich eine etwas Schwefelaluminium haltende Schlacke. Metalle, die zum Schwefel grofse Affinität haben, wie Eisen, Zink und Kupfer, legiren sich mit Aluminium nicht wenn sie vollkommen geschwefelt sind, leicht bei einem Gehalt von überschüssigem Metall neben Schwefelmetall; beim Zusammenschmelzen von Schwefelnickel mit geringem Schwefelgehalt mit Aluminium erhielt Tissier Nickel-Aluminium.

Ueber Verbindungen der Bromüre von Aluminium u. s. w. mit Aether hat Ncklès (2) Untersuchungen veröffentlicht, welche wir hier anführen wollen. *Bromaluminiumäther* bildet sich leicht durch Einwirkung von Brom und Aluminiumfeile auf wasserfreien Aether; es bilden sich unter heftiger Reaction, wegen der man abkühlen mufs, zwei Schichten, von welchen die untere den neuen Aether enthält. Es ist dies die einzige dieser Art von Verbindungen, die ohne Zersetzung flüchtig ist; fängt man nur die letzten Theile des Destillats auf, so erhält man ein gelbes, sehr leicht schmelzbares und zerfliefsliches Sublimat $Al_2Br_3 + 2 C_4H_5$, welches über Schwefelsäure weifs wird, sich in Wasser nur unvollkommen löst und

(1) Compt. rend. LII, 931; Instit. 1861, 159; J. pharm. [3] XXXIX, 439; J. pr. Chem. LXXXV, 255; im Ausz. Rép. chim. pure III, 247; Chem. Centr. 1861, 768. — (2) Compt. rend. LII, 869; Instit. 1861, 150; J. pharm. [3] XXXIX, 423; im Ausz. Rép. chim. pure III, 232.

mit der Zeit Thonerdehydrat abscheidet. Der Bromaluminiumäther zerstört Cellulose und wandelt sie in Glucose um. *Jodaluminiumäther* wird in gleicher Weise wie der vorige dargestellt. *Bromzinnäther* $SnBr_2 + C_4H_5O$, der aus der Mutterlauge beim Erkalten in zerfließlichen Krystallen erhalten wird zerfällt leicht, besonders beim Erhitzen, wobei sich hexagonale Säulen von Zinnbromür bilden. Der Aether rotirt auf dem Wasser, ehe er sich löst. Der *Bromzink-* und *Bromcadmiumäther* sind wenig stabil, rauchen an der Luft und lösen sich in Wasser. *Nickel, Kobalt* und *Kupfer* werden durch Brom und Aether nur wenig angegriffen, die untere Schicht enthält viel Bromkohlenwasserstoff; dagegen wird *Eisen* lebhaft unter Bildung eines rothen *Bromeisenäthers* angegriffen, der sich in der Hitze zersetzt, in Wasser mit gelber Farbe löst. Der *Bromquecksilberäther* zersetzt sich ziemlich schnell unter Abscheidung von krystallisirtem Bromquecksilber; er löst sich leicht in Aether, wieder unter Bildung von zwei Schichten. In der Mutterlauge, aus welcher sich das Bromquecksilber abgeschieden hat, ist eine bestimmte Verbindung $HgBr + 3\,C_4H_5O$ enthalten. *Gold und Palladium* werden unter den beschriebenen gleichen Umständen nur wenig angegriffen, *Platin* gar nicht, *Silber* langsam, *Blei* rasch, unter Bildung von Bromsilber und Bromblei. Im Allgemeinen werden die Metalle rascher angegriffen, wenn man sie in den bromhaltigen Aether bringt oder das mit Aether versetzte Metall mit Brom übergießt, als wenn man sie zuerst in Brom taucht und dann in den Aether einbringt.

Zirkonium. Zirkonsäure.

Wird Zirkonsäure (aus Katapleït von Brevig, durch Fällen der nicht ganz gesättigten salzs. Lösung mit Oxalsäure dargestellt) mit Borax im Porcellanofen geschmolzen und dann mit Salzsäure behandelt, so bleibt sie, nach Nordenskiöld's (1) Versuchen, als ein weißes Krystall-

(1) In der S. 184 angef. Abhandl.

pulver von 5,71 spec. Gew. bei 15° ungelöst, welches unter dem Mikroscop als farblose durchsichtige quadratische Prismen (∞P mit P oder 2P∞; Achsenverhältnifs a : c = 1 : 1,0061; die Pyramide $^2/_3$P hat c = 0,6707, und ist dann isomorph mit der des Zinnsteins und Rutils) erscheint, die das Licht polarisiren. Die aus Zirkonium von Expailly in gleicher Weise dargestellte und krystallisirte Zirkonsäure ergab ein spec. Gew. von 5,742 bei 15°.

Silicium.

Um Silicium in besonders glänzenden und deutlichen Krystallen zu erhalten, hat Caron (1) folgendes Verfahren angegeben, welches sich von dem im Princip ähnlichen, von H. Sainte-Claire-Deville und Caron früher (2) beschriebenen in der Art der Ausführung unterscheidet. Ein Gemenge (3) von 300 Th. Fluorsiliciumkalium, 400 Th. gekörntem Zink und 80 Th. Natrium in kleinen Stücken wird in einem Tiegel, den man wie den Deckel desselben zum starken Rothglühen erhitzt hat, eingetragen. Bei der lebhaft erfolgenden Einwirkung mufs, besonders wenn der Deckel nicht stark genug erhitzt war, das Gemenge mit einem irdenen Pfeifenrohr manchmal in den Tiegel eingedrückt werden; ist das Gemenge im Flufs, so läfst man erkalten. Um ein Durchlöchern des Tiegels und so einen Verlust zu verhüten, mufs die Operation möglichst rasch ausgeführt werden. Die nach dem Zerschlagen des Tiegels herausgenommene Zinkmasse, an deren oberem Theile sich das krystallisirte Silicium fast ganz befindet, wird nach mechanischer Reinigung in einem Tiegel bei einer Temperatur, bei welcher nur das Zink flüssig wird, das Silicium aber ungeschmolzen bleibt, geschmolzen, das Zink abgegossen (dabei wieder zu neuer Verwendung

(1) Ann. ch. phys. [3] LXIII, 26; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 245; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 177; Phil. Mag. XXIII, 11; Chem. News V, 102. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 160. — (3) Die hier gegebenen Mengenverhältnisse sind nicht die unbedingt nothwendigen, scheinen aber die beste Ausbeute an Silicium zu ergeben.

Silicium. gekörnt), die im Tiegel bleibenden Siliciumkrystalle, denen etwas Zink anhängt, mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche Zink und vorhandenes Eisen löst und das krystallisirte Silicium noch etwas bleihaltig (wenn das angewandte Zink nicht ganz rein war) zurückläfst. Um das Blei zu entfernen kocht man die Krystalle mit concentrirter Salpetersäure, wascht gut aus, beseitigt mittelst Flufssäure Siliciumoxyd und etwa noch vorhandene Tiegelstückchen, wascht nochmals und trocknet dann das nun reine krystallisirte Silicium. Will man dieses schmelzen, so bringt man es mit etwas Fluorsiliciumkalium gemengt in einen doppelten Tiegel, überdeckt es mit grob gepulvertem weifsem Glas, erhitzt einige Zeit auf eine zum Schmelzen von Gufseisen hinreichende Temperatur, nimmt den Tiegel aus dem Feuer und wenn er eben aufhören will zu glühen taucht man ihn in kaltes Wasser, um das Glas leichter zerreiblich zu machen. Die aus dem vorsichtig zerschlagenen Tiegel genommene Masse, welche das Silicium von Glas umgeben enthält, befreit man mechanisch vom letzteren, und kocht die Siliciummasse zur vollständigen Reinigung längere Zeit mit concentrirter Flufssäure. — Geschmolzenes wie krystallisirtes Silicium werden allein durch eine Mischung von Salpetersäure und Flufssäure angegriffen und gelöst.

Robbins (1), der ebenfalls Versuche über die Darstellung des krystallisirten Siliciums veröffentlicht hat, gelang es, beim Zusammenschmelzen von Fluorsiliciumkalium, Natrium und gekörntem Zink nicht, eine gut vereinigte Zinkmasse zu erhalten, auch blieb nach dem Digeriren derselben mit Salzsäure nur amorphes Silicium. Ein Verfahren, bei welchem Er nadelförmige Krystalle von reinem Silicium erhielt, ist das folgende. Ein Tiegel wurde zu $^2/_3$ mit Fluorsiliciumkalium gefüllt, in der Mitte des Pulvers eine Höhlung gemacht, diese mit Zinkpulver gefüllt, dann

(1) Chem. News V, 102; Rép. chim. pure IV, 209.

hierauf Natrium gelegt, dies wieder mit Zinkpulver und darauf mit Fluorsiliciumkalium überschüttet. Man erhält nach dem Schmelzen und Erkalten eine gut vereinigte Zinkmasse, welche die Siliciumkrystalle enthält, die durch Behandeln der Masse mit Salzsäure getrennt werden. Die von Robbins angewandten Mengenverhältnisse waren 4 Th. Zink, 1 Th. Natrium und Fluorsiliciumkalium in genügender Menge; ein etwaiger Ueberschufs des letzteren schadet Nichts.

Schiel (1) hat das Atomgewicht des Siliciums bestimmt. Chlorsilicium wurde in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen, letzteres in einem schwach ammoniakalisches Wasser enthaltenden verschlossenen Gefäfse zertrümmert und nach dem Absetzenlassen und Auswaschen der Kieselsäure aus dem Filtrat das Chlor mit Silberlösung gefällt. Aus diesen Bestimmungen leitet Schiel für das Atomgewicht des Siliciums die Durchschnittszahl 28,01 ab, welche sich auch aus der Dampfdichte des Chlorsiliciums (5,939) und des Fluorsiliciums (3,57) ergiebt, indem für diese Verbindungen nur die Formeln $SiCl_4$ und $SiFl_4$ zu der Dampfdichte stimmen. Schiel betrachtet hiernach das Silicium als vieratomig.

Kiesels.Salze.

Becquerel d. Ä. (2) hat seine Untersuchungen über die Nachbildung von mineralischen Substanzen auf electrochemischem Wege wieder aufgenommen (3). Bei Seinen früheren Versuchen hatte Er nur sehr schwache electrische Einflüsse angewendet, jetzt aber die entsprechenden Flüssigkeiten einem starken electrischen Strom ausgesetzt und gezeigt, wie der Molecularzustand der dabei erhaltenen Körper je nach der Intensität des Stroms, der Dichtigkeit der Lösung und der Anwesenheit verschiedener Substanzen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 94. — (2) Compt. rend. LIII, 1196; Instit. 1862, I. — (3) Bezüglich der früheren Untersuchungen vgl. Berzelius', Jahresber. VIII, 20; X, 29, 147, 91; XVI, 129; diese Jahresber. f. 1852, 6; 1853, 5.

Kiesels.-Salze. in der letzteren, ein wechselnder sein kann. Becquerel hat zunächst die electrolytische Zersetzung einer gesättigten Lösung von Kieselerde in völlig kohlensäurefreier Kalilauge beschrieben. Dieselbe zeigte 30° (Baumé) und es wurden Verdünnungen derselben, die immer je 2° weniger zeigten, nacheinander dem Strom aus Daniell'schen Elementen, von welchen bei den verschiedenen Versuchen eine wechselnde Anzahl in Thätigkeit gebracht wurde, ausgesetzt. Die positive Electrode, ein sehr dünner Platindraht, tauchte in ein die Lösung enthaltendes Gefäfs, in welchem sich ein mit derselben Lösung gefülltes Diaphragma von verglühtem Porcellan befand, welches die negative Electrode, ein Platinblech von mehreren Centimetern Oberfläche, aufnahm. Diese Einrichtung des Apparates ist nothwendig, um die Einwirkung des an der negativen Electrode sich ausscheidenden Kali's auf die am positiven Pole sich absetzende Kieselerde zu verhüten. Die 30grädige Lösung, der Wirkung des Stroms von 10 Elementen ausgesetzt, zerlegte sich in Kieselerde und Kali, von welchen erstere sich langsam auf dem positiven Drahte in durchscheinenden concentrischen Schichten ablagerte; bei Anwendung einer 12grädigen Lösung bildet sich rasch ein glasiger, durchscheinender, mit vielen, durch die am positiven Pol beständige Sauerstoffentbindung hervorgebrachten Höhlungen versehener opalartiger Knopf, der um so gröfser ist, je gröfser Gefäfs und Menge der darin enthaltenen Lösung sind. Wird der Strom unterbrochen, so löst sich langsam die Kieselerde wieder auf, ein Zeichen für ihre Leitungsfähigkeit der Electricität. Vermindert man die Anzahl der Elemente, so zersetzt sich immer weniger Silicat, bis bei 3 Elementen endlich allein das Wasser zerlegt wird. Concentrirtere, oder gar syrupartige Lösungen von Kieselerde werden wegen Abnahme der Leitungsfähigkeit im gleichen Schritt mit der Concentration immer langsamer zersetzt, die abgeschiedene Kieselerde ist dichter und ohne opalartiges Ansehen. Setzt man den zu zersetzenden Lö-

sungen etwas kohlens. Kali oder auch Alkohol zu, so verliert die abgeschiedene Kieselerde in Folge secundärer Wirkungen der bei der Zersetzung der genannten Zusätze entstehenden Körper ihre Festigkeit, und ist momentan selbst gallertartig. Die electrolytisch erhaltene Kieselerde bei gelinder Wärme oder im Vacuum getrocknet, bildet eine rissige, milchweiſse Masse, welche Glas ritzt und in Wasser geworfen wie Hydrophan durchsichtig wird; nach dem Trocknen geglüht verliert sie 13,02 pC. Wasser. — Becquerel hat nun weiter das Verhalten der electrolytisch erhaltenen feuchten Kieselerde gegen Lösungen von Kupferoxydammoniak, Nickeloxydul u. s. w. beschrieben und gezeigt, wie die Metalloxyde dabei sich mit jener verbinden und man nach dem Glühen theilweise natürlichen Verbindungen ähnlich gefärbte Substanzen erhält. Gewöhnliche Kieselgallerte verhält sich anders gegen die Metalloxydlösungen. — Wird bei der Zersetzung der Kieselerdelösung als positive Electrode ein Aluminiumdraht benutzt, so erhält man einen reichlichen glasigen Absatz, der sich als Gemenge von Thonerdehydrat mit Kieselerde erwies. Die getrocknete Masse ritzt Glas und Quarz. Im Thonerdehydrat sind Thonerde und Wasser in ähnlichen Verhältnissen wie im Diaspor enthalten. — Wendet man statt der Aluminiumelectrode eine solche von Kupfer, Blei oder Eisen an, so bilden sich Silicate, die Becquerel später beschreiben wird.

Kiesels. Salze.

Lefort (1) hat Mittheilungen über künstlich dargestellte kiesels. Salze gemacht. Er bemerkt zunächst, daſs Er die von Fremy (2) früher erhaltenen Salze, KO, $3SiO_3$ + aq. und NaO, $3SiO_3$ + aq. auf dem von Letzterem angegebenen Wege dargestellt und deren Zusammensetzung bestätigt gefunden habe. Wird eine Lösung von kiesels. Kali oder Natron mit Alkohol gefällt, so verliert der

(1) J. pharm. [3] XXXIX, 110. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 353.

Kiesels. Salze. voluminöse Niederschlag beim Auswaschen mit Alkohol leicht einen Theil seines Wassers, zieht sich zusammen, wird hart, durchscheinend, bleibt aber löslich in Wasser; die so erhaltenen Silicate zeigen die Zusammensetzung $KO, 3SiO_3 + 9HO$ und $NaO, 3SiO_3 + 10HO$. Lefort hat nun versucht, durch wechselseitige Zersetzung dieser Salze mit den Lösungen der Erdalkalisalze, jenen analoge Verbindungen hervorzubringen. Es ist dabei, um bestimmte Verbindungen zu erhalten und die gleichzeitige Ausscheidung von Kieselsäure zu vermeiden, nothwendig, dafs die Lösungen verdünnt und die der Erdalkalisalze völlig neutral seien. Kiesels. Kali oder Natron liefern mit löslichen Kalk-, Baryt-, Strontian- und Magnesiasalzen weifse voluminöse Niederschläge, welche zur Reinigung sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen werden müssen; bei 150 bis 200° erhält man sie trocken, ihr Verbindungswasser verlieren sie erst bei dunkler Rothgluth und sind dann schwieriger durch concentrirte Mineralsäuren angreifbar. Lefort fand für die getrockneten Salze die Zusammensetzungen : $CaO, 3SiO_3, 3HO$; $BaO, 2SiO_3, 3HO$; $SrO, 3SiO_3, 2HO$; $MgO, 3SiO_3, 2HO$. Das entsprechend erhaltene Thonerdesilicat scheint ähnlich zusammengesetzt zu sein. — Aus dem Angeführten, wie durch Aufzählung entsprechender natürlicher Verbindungen sucht Lefort die Tendenz der Kieselsäure, unter gewissen Verhältnissen dreisäurige Salze zu bilden, zu erweisen, und reiht nun weiter seine Beobachtungen über die Bildung der metallischen Silicate an. Die neutralen schwefels. Salze von Zink, Mangan, Kupfer, Nickel, Kobalt, wie salpeters. Bleioxyd geben mit kiesels. Natron oder Kali voluminöse, in Wasser unlösliche, sehr bald veränderliche Niederschläge, ebenso schwefels. Eisenoxydul. Die Oxyde des Eisens, Wismuths und Antimons, wie das neutrale salpeters. Silberoxyd geben mit den genannten kiesels. Alkalien keine Niederschläge. Die durch die letzteren in einer Lösung von Quecksilberchlorid erzeugte Fällung, anfangs weifs,

zersetzt sich sehr bald unter Farbenveränderung. Lefort hält es für wahrscheinlich, dafs diese metallischen Silicate ebenfalls dreisäurig seien, sich aber als wenig beständig in Silicate von wechselnder Zusammensetzung und in unlösliche und lösliche Kieselsäure zersetzten, und glaubt, dafs alle natürlichen metallischen Silicate Producte der Zersetzung säurereicherer Verbindungen seien, bewirkt durch einen Verlust an Kieselsäure und an gewissen Basen.

Kiesels. Salze.

Feistmantel (1) fand in Häfen, aus einer Glashütte stammend, welche während der Arbeit in Brand gerathen war, die darin enthaltene sehr allmälig erkaltete Glasmasse mit einer Art Reaumür'schen Porcellans von krystallinischer Structur bedeckt.

Scheurer-Kestner (2) hat durch Einleiten von Kohlensäure in rohe Sodalauge einen weifsen pulverigen Niederschlag erhalten, der sich als ein Thonerdesilicat von der Zusammensetzung Al_2O_3, $SiO_3 + 3HO$ erwies.

W. Knop und W. Wolf (3) haben über einige aus dem Fluorkieselalkohol entstehende Verbindungen Untersuchungen veröffentlicht. Der dabei verwendete Fluorkieselalkohol war durch Sättigen von 98procentigem Alkohol mit Fluorkieselgas dargestellt worden. Durch Verdünnen desselben mit dem 3- bis 4fachen Volum absoluten Alkohols, Eintragen von aus schwefels. Kupferoxyd gefälltem Kupferoxyd bis zum nur geringen Ueberschusse in die erhitzte Mischung, erhielten die genannten Forscher ein blafsblaues krystallinisches Pulver ausgeschieden, welches nach dem Lösen in Wasser und Abfiltriren eine Lösung von reinem kieselflufss. Kupferoxyd ergab, die wie Kieselflufssäure gebraucht werden kann und mit Kali- und Barytsalzen Niederschläge von der Formel $3MeFl + Si_2Fl_6$ ergiebt; vgl. auch analyt. Chemie. Bei dem beschriebenen Vorgange wird der Fluorkieselalkohol in zwei Theile zer-

(1) Jahrb. Min. 1861, 318. — (2) Rép. chim. appliquée III, 446. — (3) Chem. Centr. 1861, 899.

Kiesels.-Salze. legt, die von dem abgeschiedenen Salz abfiltrirte, fast farblose Lösung enthält gerade die Menge der Kieselsäure als kiesels. Aethyloxyd und das Kupfersalz die Menge Kieselflufssäure, welche der Zersetzung des Fluorkiesels $3 SiFl_3 + 3 HO = 3 HFl + 2 SiFl_3 + SiO_3$ entsprechen. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung und Trocknen der dabei erhaltenen Kieselgallerte bei 90° bleibt das von Doveri (1) beschriebene Kieselsäurehydrat zurück, welches beim Glühen 15,5 bis 16 pC. Wasser verlor. Aus dem angegebenen Verhalten schliefsen W. Knop und W. Wolf, dafs der mit Fluorkieselgas gesättigte Alkohol den Kieselsäureäther und die Kieselflufssäure präformirt enthalte. — W. Knop und W. Wolf haben aufserdem eine Verbindung von kieselflufss. Kupferoxyd mit Kieselsäure oder kiesels. Aethyloxyd gewonnen, welche mit Kali-, Natron-, Baryt- und Kalksalzen Salze von complicirten Formeln und verschiedener Zusammensetzung ergiebt. Man erhält diese Verbindungen mit Hülfe einer Lösung, welche die ganze im Fluorkieselalkohol enthaltene Kieselsäure auch noch gelöst enthält und dargestellt wird durch Verdünnen von Fluorkieselalkohol mit dem 8fachen Volum Wasser, Erwärmen auf 50 bis 60°, und Eintragen von aus schwefels. Kupferoxyd gefälltem nicht geglühtem Kupferoxyd, so lange dies gelöst wird. Mittelst der resultirenden, das erwähnte Kupfersalz enthaltenden Lösung können durch wechselseitige Zersetzung die Verbindungen der genannten anderen Basen erhalten werden. Das untersuchte Barytsalz (durch essigs. Baryt aus der Lösung gefällt) zeigte eine von kieselflufss. Baryt weit verschiedene Zusammensetzung. — Es kann ferner noch eine dritte Reihe von Fluorkieselverbindungen aus dem Fluorkieselalkohol gebildet werden, welche dadurch entstehen, dafs von den in der Kieselflufssäure enthaltenen beiden Grup-

(1) Jahresber. f. 1847-1848, 400.

pen $3 HFl + 2 SiFl_3$, die letztere, welche 2 Aeq. Fluorkiesel repräsentirt, durch Fluorentziehung zersetzt wird, und die man darstellt, wenn man auf die Lösung des kieselfluſs. Kupferoxyds, oder auf die kurz zuvor beschriebene Zink oder Eisen einwirken läſst. Die Metalle schlagen zuerst alles Kupfer aus der Lösung nieder, ohne daſs dabei Gas entweicht, dann beginnt eine lang andauernde Entwickelung von Wasserstoffgas, wobei sich erst ein gelatinöser Körper und dann ein Zink- oder Eisensalz in harten Krusten abscheiden. — Wird Fluorkieselalkohol mit einem Gemenge von wenig Kupferoxyd und durch Wasserstoff aus Kupferoxyd reducirtem Kupfer in einer Retorte gekocht, so gelatinirt die Flüssigkeit nicht, es destilliren Wasser und Alkohol ab, welche kaum eine Spur von Kieselsäure enthalten, und es scheint als ob die Kieselsäure des Fluorkieselalkohols ganz in der Kupferlösung enthalten sei; der Nachweis der neben der Abscheidung von Kupfer stattfindenden Bildung und Abscheidung eines rothen Kupfersalzes erwies indeſs, daſs dem nicht so sei. (Bezüglich der hierbei entstehenden blauen Lösung vgl. den Bericht über analyt. Chemie.)

Niob. Niobsäure.

Nordenskiöld (1) erhielt beim Schmelzen von Niobsäure (aus Niobit von Middletown dargestellt) mit Borax, platte rechtwinkelige Tafeln des rhombischen Systems, nur von drei Flächenpaaren begrenzt; die Untersuchung im polarisirten Licht wies nach, daſs die Krystalle nicht dem quadratischen System angehören. Das spec. Gew. derselben ergab sich zu 5,48 bis 5,20 bei 14⁰.

Dianium. Diansäure.

R. Hermann (2) spricht sich gegen die Existenz der von Kobell (3) angenommenen eigenthümlichen und von ihm Diansäure genannten Säure in verschiedenen Niobmineralien aus. Nach Hermann findet sich in den

(1) In der S. 184 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 106; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 50. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 150.

Dianssäure. Niobmineralien niemals reine Unterniobsäure, sie ist stets mit verschiedenen Mengen Niobsäure gemischt. Im Aeschynit findet sich neben Titansäure eine Säure, die aus NbO_3, NbO_2 besteht und das mittlere spec. Gew. 4,18 hat; die im Samarskit enthaltene Säure besteht aus $2\,NbO_3$, NbO_2 und hat ein spec. Gew. 4,91; die Säure des Columbits von Middletown besteht vorwaltend aus Unterniobsäure von 5,10 spec. Gew.; der Columbit von Bodenmais endlich enthält eine Säure vom spec. Gew. 5,71, die neben Niobsäure und Unterniobsäure eine grofse Menge Tantalsäure (1) enthält (Tantalsäure 31,17; Unterniobsäure 59,58; Niobsäure 9,25). Die Säuren des Samarskits und Columbits von Middletown gaben mit Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und Zinnfolie gekocht intensiv blaue Lösungen, die Säure des Columbits von Bodenmais gab unter denselben Verhältnissen keine Spur einer blauen Färbung, zeigte nur eine röthliche Farbe und schied beim Erkalten, viel Zinnchlorür enthaltende, silberweifse Schuppen ab. Wurde indessen die Tantalsäure aus der Bodenmaiser Säure abgeschieden, so gab nun das Hydrat mit Salzsäure und Stanniol gekocht eine intensiv blaue Färbung, welche Hermann den genannten Niobsäuren zuschreibt. Das verschiedene Verhalten der Säure des Columbits von Bodenmais, im Vergleich zu den in anderen Niobmineralien enthaltenen Säuren, wird nach Hermann durch ihren grofsen Gehalt an Tantalsäure bewirkt.

Auf diese Einwürfe Hermann's hat Kobell in zwei Abhandlungen entgegnet. In der ersteren (2) erklärt Er, dafs nur die wesentliche Verschiedenheit der Säuren des Samarskits, Euxenits u. s. w. von der Unterniobsäure Ihn veranlafst habe, die erstere als eigenthümlich zu betrachten;

(1) Ueber den Tantalsäuregehalt des Bodenmaiser Columbits vgl. Jahresber. f. 1856, 371; Jahresber. f. 1858, 149 ff. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 193; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 51.

Diansäure.

als normale Unterniobsäure müsse die Säure des Bodenmaiser Niobits angesehen werden, und wenn Hermann's Ansicht richtig wäre, so habe Dieser eben bewiesen, daſs die Bodenmaiser Säure ein Gemenge von Tantalsäure und Diansäure sei. Zugleich macht Kobell darauf aufmerksam, daſs beim Kochen von reiner Diansäure mit Zinn und Salzsäure von 1,14 bis 1,17 spec. Gew., ein Schäumen der Flüssigkeit eintritt, womit rasche Bläuung derselben verbunden ist; hat bei fortgesetztem Kochen das Schäumen aufgehört, so entsteht nun auf Zusatz von Wasser die saphirblaue Lösung. Beim Kochen von Tantal- oder Unterniobsäure mit Salzsäure und Zinn bemerkt man das Schäumen nicht. — In der zweiten Abhandlung (1) theilt Kobell Versuche mit, welche aufklären sollen, in wie weit die Ansicht Hermann's gegründet sei, daſs die Säure des Niobits von Bodenmais wesentlich aus einem Gemenge von $^1/_3$ Tantalsäure und $^2/_3$ der blaulöslichen, von Kobell Diansäure genannten Säure bestehe. Es verhielten sich indessen Gemenge der beiden Säuren (1 Th. Tantalsäure auf 2 Th. Diansäure oder gleiche Theile der Säuren) beim Kochen mit Zinn und Salzsäure nicht wie die Bodenmaiser Säure; sie lieferten oliven- oder blaugrüne Filtrate, die Diansäure war dabei zum gröſsten Theil ausgezogen worden. Gemische von Diansäure mit Bodenmaiser Säure gaben dasselbe Resultat. Wenn Hermann in der Unterniobsäure von Bodenmais einen Gehalt von Diansäure gefunden, so kann dieser nach Kobell nur unbedeutend sein, da Salzsäure keine merkliche Spur aus jener auszieht, während doch etwas Unterniobsäure sich auflöst. Werden gleiche Mengen der beiden Säuren in derselben Weise mit Salzsäure von 1,15 spec. Gew. behandelt, so liefert die Diansäure eine unveränderliche klare Auflösung, während die Unterniobsäure nahezu $^9/_{10}$ der angewandten Menge hinterläſst.

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 449.

Diansäure.

Hermann (1), indem Er das Factum constatirt, daſs eine Beimengung von Tantalsäure die sonst so intensiv und rein blaue Färbung der Säure verhindert, bemerkt, daſs die von Kobell beim Wiederholen seiner Versuche erhaltene grüne Färbung von einer fremden Beimischung der im Tyrit und Dianit enthaltenen metallischen Säuren herrühren müsse. Hermann fordert auſserdem nochmals Kobell auf, sich auf dem von Ihm eingeschlagenen Wege von dem Vorkommen der Tantalsäure im Columbit von Bodenmais zu überzeugen.

Gegenüber den Schlüssen von Damour und Deville (2) bemerkt Kobell (3), daſs diese Forscher dabei von der irrigen Voraussetzung ausgegangen seien, die Säure des Columbits von Limoges sei Unterniobsäure, während dieselbe Diansäure sei, und sie daher Diansäure mit Diansäure verglichen hätten. Ebenso sei die Säure des Columbits von Middletown nach Hermann's Beobachtung, und die des Columbits aus Grönland nach Damour und Deville Diansäure; es sind diese Columbite daher nach Kobell Dianite. — H. Sainte-Claire-Deville und Damour (4) haben auf Kobell's Erklärung replicirt; nach Ihnen existirt die Diansäure nicht. Sie haben nun mit reiner Unterniobsäure aus Bodenmaiser Columbit ebenfalls mit Zink und Salzsäure die blaue Lösung erhalten; auſserdem ist es Deville gelungen, auf trockenem Wege ein krystallisirtes *blaues Nioboxyd* darzustellen. Die genannten Forscher glauben, daſs Hermann mit der Bodenmaiser Säure ebenfalls die blaue Lösung erhalten haben würde, wenn er jene vorher gehörig fein zerrieben hätte. — Rose (5) hatte das Verhalten der Säure des Samarskits von dem der Säure des Bodenmaiser Columbits für nicht verschieden erklärt,

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 317; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 50. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 152. — (3) In der zuletzt genannten Abhandlung. — (4) Compt. rend. LIII, 1044. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 152.

denn beide hatten Ihm, mit Zinn und Salzsäure gekocht, blaue Lösungen ergeben. Kobell (1) führt hiergegen an, daſs Er nach seinem Verfahren bei allen von Ihm untersuchten Dianaten (2) die blaue Lösung ohne Schwierigkeit erhalten, von der Unterniobsäure des Bodenmaiser Niobits bei gleicher Behandlung weder die blaue, noch überhaupt eine Lösung erzielen konnte. Er glaubt, daſs Rose bei genauer Befolgung des von Ihm angegebenen Verfahrens mit seinen Resultaten übereinstimmende erhalten werde. Kobell hat nochmals mit der Diansäure des Euxenits und der Unterniobsäure von Bodenmais vergleichende Versuche angestellt. Während das Hydrat der ersteren Säure mit Salzsäure von 1,17 und Stanniol gekocht eine blaue, trübe Flüssigkeit lieferte, die auf Wasserzusatz die saphirblaue Lösung gab, konnte bei gleicher Behandlung einer gleichen Menge des Unterniobsäurehydrats auf Zusatz von Wasser keine Lösung oder ein blaues Filtrat erhalten werden, selbst nicht beim Kochen mit mehr als der fünffachen Menge Salzsäure gegen die bei der Diansäure angewendete.

Wolfram und Verbindungen desselben.

C. Scheibler (3) hat, gelegentlich einer gröſseren Untersuchung über die wolframs. Salze (siehe S. 124), auch das Atomgewicht des Wolframs bestimmt. Er leitet dasselbe ab aus einer genauen Untersuchung des von Ihm entdeckten reinen krystallisirten metawolframs. Baryts $BaO, 4WO_3 + 9HO$. Der Wassergehalt wurde im Mittel von fünf Versuchen zu 13,037 pC. gefunden, der Baryt als schwefels. Baryt, und in der von demselben abfiltrirten Lösung die Metawolframsäure durch Abdampfen und Glühen bestimmt; vier Versuche lieferten im Mittel 12,464 BaO und 74,481 WO_3. Geht man bei der Ab-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 283. — (2) Nach Kobell ist auch im Polykras, Tyrit und Fergusonit Diansäure enthalten. (J. pr. Chem. LXXXIII, 110). — (3) J. pr. Chem. LXXXIII, 324; Zeitschr. analyt. Chem. I, 70.

Wolfram und Verbindungen desselben.

leitung des Atomgewichts des Wolframs von dem Barytgehalte aus, so erhält man die Zahl 90,25, aus der Wolframsäure berechnet sich 91, aus dem Verhältniſs, in welchem Baryt und Wolframsäure stehen, 90,5. Scheibler leitet das Atomgewicht des Wolframs lediglich aus der Wasserbestimmung ab, da der schwefels. Baryt bei seiner Fällung wohl Spuren von Wolframsäure mit niederreiſse und so die beiden anderen Bestimmungen fehlerhaft mache. Er erklärt sich für die Zahl 92, in Uebereinstimmung mit R. Schneider, R. F. Marchand (1), von Borck (2) und Dumas (3), dagegen im Widerspruch mit Riche's (4) Bestimmung. Bei den Berechnungen hat Scheibler Ba = 68,6 angenommen.

Durch Schmelzen von Wolframsäurehydrat mit Borax, Behandeln der Schmelze mit Salzsäure und dann mit Ammoniak, erhielt Nordenskiöld (5) talkartige Krystalle von Wolframsäure (die 1,6 pC. fremder Substanzen enthielten) vom spec. Gew. 6,302 bis 6,384. Die rhombischen, kurz säulen- und tafelförmigen Krystalle haben gewöhnlich die Formen : $\infty P \,.\, \infty P2 \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, 0P$, auſserdem mit 2, 3, 4, 5 und 8 $\breve{P}\infty$; Axenverhältniſs a : b : c = 1 : 0,6966 : 0,4026.

Von C. Scheibler's (6) jetzt ausführlich publicirten Untersuchungen der wolframs. Salze können wir hier nur Inhalt und Anordnung und von Specialitäten nur das mittheilen, was dem im vorigen Jahresberichte S. 154 bereits Gegebenen zur Ergänzung dient.

Nach einer Besprechung der Resultate der bisher über die Wolframsäure und ihre Verbindungen bekannt gemachten Untersuchungen und Erörterung der zur Erklärung der mannigfachen in jenen enthaltenen Wider-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 302 ff. — (2) Jahresber. f. 1851, 344. — (3) Jahresber. f. 1857, 31; f. 1859, 2. — (4) Jahresber. f. 1856, 373; f. 1857, 184. — (5) In der S. 184 angef. Abhandl. — (6) J. pr. Chem. LXXXIII, 273; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 254; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 154 ff.

sprüche zu beantwortenden Fragen wendet sich Scheibler zunächst zur ausführlichen Besprechung der Methode, welche Er benutzte, um aus dem Wolframerz (von Zinnwalde) ein für die Darstellung aller übrigen Verbindungen erforderliches wolframs. Natron zu gewinnen. Das von der Gangart gut befreite Erz wurde möglichst fein gepulvert, abgesiebt und mit dem dritten Theile reiner wasserfreier Soda innig gemengt und geschmolzen; die im weichen Zustande ausgeschöpfte Schmelze wurde zerstofsen, wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit vom Ungelösten getrennt, die vereinigten alkalischen Lösungen mäfsig eingedampft, kochend unter Umrühren mit Salzsäure bis zur nur noch schwach alkalischen Reaction versetzt, heifs filtrirt und dann mehrere Tage stehen gelassen, wo eine reichliche Krystallisation von wolframs. Natron erhalten wurde, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigte. Aus den reineren Mutterlaugen von der letzten Umkrystallisation des Salzes wurde die darin vorhandene Wolframsäure mit Chlorcalcium ausgefällt und dann der ausgewaschene wolframs. Kalk mit Salzsäure in der Kochhitze zersetzt. — Scheibler theilt nun seine Versuche zur Prüfung der Trennungsmethoden der Wolframsäure von Alkalien mit, bezüglich deren wir auf den Bericht über die analytische Chemie verweisen, und indem wir in Betreff der allgemeinen Eintheilung der wolframs. Salze an das im vorigen Jahresberichte Mitgetheilte erinnern, gehen wir zur speciellen Betrachtung der wolframs. Salze über. — Nach Erörterung der allgemeinen Eigenschaften der Salze der gewöhnlichen Wolframsäure giebt Scheibler eine krystallographische Beschreibung des in der Kälte krystallisirten wolframs. Natrons $3 NaO, 7 WO_3 + 16 HO$. Nach seiner Angabe krystallisirt das Salz monoklinometrisch, mit der Fläche $\infty P . (\infty P \infty) . 0 P . + P$ und den Winkeln $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 130°50′, $+P : +P$ daselbst = 105°12′, $0 P : \infty P$ = 117°30′ u. 117°46′; doch giebt er auch an den

Wolfram und Verbindungen desselben.

Wolfram und Verbindungen desselben.

Winkel 0 P : [∞ P ∞] = 92°45′, + P : ∞ P = 129°39′ *und* 132°22′, 0 P : + P — 112°42′ *und* 109°30′ und andere mit monoklinometrischer Krystallform unverträgliche Winkelverschiedenheiten. Das spec. Gew. des krystallisirten Salzes wurde 3,987 bei 14° gefunden, das des durch Glühen geschmolzenen wasserfreien zu 5,4983 bei derselben Temperatur; die Lösung des krystallisirten Salzes bei 0° gesättigt ergab das spec. Gew. 1,316 für 0°. Bezüglich des bei 100° auskrystallisirten Salzes $3 NaO, 7 WO_3 + 14 HO$ ist nichts Weiteres zuzufügen. Wie schon früher bemerkt, zerlegt sich das Salz $3 NaO, 7 WO_3$ beim Glühen in zwei andere Salze $2 NaO, WO_4$ und $NaOWO_4$. Letzteres bleibt beim Auskochen des gepulverten Salzgemenges in dünnen perlglänzenden Schüppchen zurück; es ist unlöslich in Wasser, wasserfrei, in mäfsiger Hitze unschmelzbar, sintert in sehr starker Hitze zusammen unter Ausscheidung eines in rechtwinkeligen Blättchen oder Würfeln krystallisirenden tiefblaugrünen Körpers (wolframs. Wolframoxyd ?). Das bei der Darstellung des vorigen Salzes erhaltene Filtrat liefert nach dem Eindampfen zunächst eine gewisse Menge des ursprünglich angewandten Natronsalzes, die davon getrennte Lauge ergiebt dann beim weiteren Verdampfen ein blumenkohlartig efflorescirendes Salz $2 NaO, 3 WO_3 + 7 HO$; dasselbe ist leicht löslich in Wasser und leicht schmelzbar. *Wolframs. Kali* $3 KO, 7 WO_3 + 6 HO$, wird erhalten durch Behandeln einer kochenden Lösung von kohlens. Kali mit überschüssigem Wolframsäurehydrat, wobei es sich nach dem Filtriren bald in irisirenden zarten Krystallen ausscheidet; die Mutterlauge davon enthält metawolframs. Kali. Das wolframs. Kali läfst sich nur schwierig umkrystallisiren; unter dem Mikroscop erscheint das Salz als durchsichtige geschobene rhombische Tafeln; lufttrocken ist es seideglänzend; es ist schwerer schmelzbar und schwerer löslich in Wasser als das entsprechende Natronsalz, sonst demselben völlig entsprechend; Scheibler hält es für identisch mit dem parawolframs. Kali Laurent's. Beim Mischen heifs gesättigter Lösungen von

salpeters. Kali und wolframs. Natron scheint sich dasselbe Salz abzuscheiden. Bezüglich der beiden *Ammoniaksalze* der Wolframsäure vgl. den vorigen Jahresbericht. Das *wolframs. Lithion* $3 LiO, 7 WO_3 + 19 HO$ wird dargestellt durch Behandeln von kohlens. Lithion mit Wolframsäurehydrat; beim Verdunsten der Lösung in der Kälte über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in grofsen geschobenen rhombischen Tafeln und Prismen. — Wird die Lösung des wolframs. Natrons oder eines anderen Salzes dieser Gruppe mit Chlorbaryum oder irgend einem anderen Erd- oder Metallsalz behandelt, so erhält man Niederschläge, die aus zwei verschiedenen Verbindungen zu bestehen scheinen. Die Darstellung bestimmter gleichartiger Barytsalze (wohl auch Strontian- und Kalksalze) gelingt indessen, wenn man eine verdünnte kochende Lösung von wolframs. Natron so lange tropfenweise mit Barytwasser versetzt, als der jedesmal entstehende Niederschlag sich wieder löst, wonach sich beim Erkalten plötzlich ein Doppelsalz aus *wolframs. Natron* und *wolframs. Baryt* abscheidet $2 NaO, BaO, 7 WO_3 + 14 HO$, das aus mikroscopischen dünnen, geschobenen, häufig sternförmig gruppirten Tafeln besteht. Wird nach vollendeter Ausscheidung dieses Salzes die Mutterlauge davon wieder mit Barytwasser versetzt, so entsteht ein bleibender, voluminöser, rasch krystallinisch werdender und sich als schweres Pulver zu Boden senkender Niederschlag von *wolframs. Baryt* $2 BaO, WO_3 + HO$; derselbe erscheint unter dem Mikroscop als spiefsförmig symmetrisch geordnete Aggregate kleiner Octaëder; dasselbe Salz erhält man sehr rein, wenn man die Auflösung des metawolframs. Baryts oder die Metawolframsäure selbst mit Barytwasser versetzt.

Wolfram und Verbindungen desselben.

Scheibler wendet sich nun zur Betrachtung und Beschreibung der *metawolframs. Salze*; wir fügen dem im vorigen Jahresberichte bereits Mitgetheilten noch Folgendes hinzu. Die Verbindungen der Metawolframsäure mit den Erden und Metalloxyden werden entweder aus dem Baryt-

Wolfram und Verbindungen derselben.

salze durch doppelte Zersetzung, oder durch Sättigen der freien Metawolframsäure mit den kohlens. Salzen dargestellt. Beim Glühen der Salze der Erden oder Metalloxyde werden sie rissig, verlieren unter Beibehaltung ihrer Krystallform alles Wasser und sind nun in Wasser unlöslich geworden. Die farblosen Salze zeigen nach dem Glühen eine gelbe Farbe (resp. grünliche, wenn reducirende Flammengase eingewirkt haben), ein Theil der in ihnen enthaltenen Wolframsäure ist in die gewöhnliche Modification übergegangen. Sämmtliche Salze der Metawolframsäure werden bei der Einwirkung kaustischer oder kohlens. Alkalien sofort in Salze der gewöhnlichen Wolframsäure verwandelt; die Salze der Erden und Metalloxyde liefern hierbei Niederschläge. — *Metawolframs. Natron*, $NaO, 4 WO_3 + 10 HO$, kann erhalten werden durch Eintragen von Wolframsäurehydrat in eine kochende Lösung von wolframs. Natron, so lange die gelbe Farbe des ersteren noch in eine weifse (ein sich dabei bildendes unlösliches Hydrat) übergeht; man filtrirt, dampft ein und verdunstet dann über Schwefelsäure zur Krystallisation. Man kann auch eine gesättigte Lösung von wolframs. Natron mit einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Essigsäure versetzen, wo beim Umrühren sofort ein suspendirt bleibendes weifses Hydrat der Wolframsäure ausgeschieden wird, während eine syrupartige concentrirte Lösung von nicht ganz reinem metawolframs. Natron zu Boden sinkt. Eine dritte Methode zur Darstellung des Salzes besteht endlich darin, dafs man das eben erwähnte unlösliche, vierfach-wolframs. Natron $NaO, 4 WO_3$ mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre bei 110 bis 120° erhitzt, wobei es sich löst und dann beim Verdunsten reines krystallisirtes wolframs. Natron liefert. Aus dieser Bereitung ergiebt sich, dafs das Natronsalz $3 NaO, 7 WO_3 + 16 HO$ als Doppelsalz von der rationellen Formel $2 NaO, 3 WO_3 + NaO, 4 WO_3 + 16 HO$ zu betrachten ist, in welchem also metawolframs. Natron als präexistirend anzunehmen ist. Das metawolframs.

Wolfram und Verbindungen desselben.

Natron krystallisirt in grofsen glänzenden weifsen Octaëdern, die wahrscheinlich dem regulären System angehören; die Krystalle verwittern an der Luft und werden undurchsichtig; spec. Gew. 3,8467 bei 13°; in heifsem Wasser in allen Verhältnissen löslich; bei gewöhnlicher Temperatur erfordern 100 Th. Salz 9,35 Wasser zu ihrer Lösung, das spec. Gew. dieser bei mittlerer Lufttemperatur gesättigten Lösung wurde zu 3,0193 gefunden, Aluminiummetall schwimmt auf dieser Lösung. Bezüglich des *metawolframs. Kali's* KO, $4 WO_3 + 8 HO$ haben wir dem bereits früher Mitgetheilten Nichts zuzufügen; ebenso haben wir dem über das *metawolframs. Ammoniak* $NH_4O, 4 WO_3 + 8 HO$ schon Gesagten nur nachzutragen, dafs Scheibler den mit der Bestimmung von Lotz (1) differirenden Wassergehalt in dem raschen Verwittern der Krystalle begründet glaubt, und dafs die durchsichtigen Krystalle beim Ritzen oder Verletzen an irgend einer Stelle undurchsichtig werden. *Metawolframs. Lithion* konnte nur in Form eines unkrystallinischen Syrups erhalten werden. Um absolut reinen *metawolframs. Baryt* BaO, $4 WO_3 + 9 HO$ zu erhalten, wird das wie früher angegeben dargestellte Salz, nachdem es mehrmals aus heifsem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt ist, in der möglichst kleinsten Menge kochenden Wassers gelöst und sehr langsam erkalten gelassen; es bilden sich bald glänzende Krystalle, plötzlich aber beginnt die Flüssigkeit zu opalisiren, indem die Abscheidung eines weifsen Pulvers (barytreicheren Salzes) beginnt; man giefst sofort von den gebildeten reinen Krystallen ab und läfst die Mutterlauge weiter abkühlen, die sich nach einiger Zeit wieder klärt. Man giefst abermals von den ausgeschiedenen unreinen Krystallen ab und läfst völlig erkalten, wobei man wieder reines Salz gewinnt. Die reinen Salzanschüsse werden nun nochmals mehrmals

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 156.

Wolfram und Verbindungen desselben.

umkrystallisirt, wobei völlig ammoniakfreies Wasser angewendet und ammoniakhaltige Luft möglichst abgehalten werden mufs. Der metawolframs. Baryt krystallisirt quadratisch in Combinationen P . 0 P . ∞ P ∞, häufig letztere beiden Flächen vorherrschend, wodurch würfelähnliche Gestalten erzeugt werden; die Neigung P : P in den Polkanten = 107°47′, in den Seitenkanten = 112°55′, daraus das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,0665. Spec. Gew. des krystallisirten Salzes = 4,298 bei 14°; bei 100° getrocknet verliert das Salz genau 6 At. Krystallwasser. — Scheibler hat das spec. Gew. wässeriger Lösungen der *Metawolframsäure* für vier verschiedene Concentrationsgrade bestimmt; die Bestimmungen geschahen bei 17,5°, der Wolframsäuregehalt der untersuchten Lösung wurde jedesmal durch Abdampfen und Glühen ermittelt.

	Procentgehalt der Lösung an wasserfreier Säure	Spec. Gew.	
		Gefunden	Berechnet
1	43,75	1,6343	1,6343
2	27,61	1,3274	1,3272
3	12,68	1,1275	1,1275
4	2,79	1,0257	1,0257

Mit Hülfe der aus den vorstehenden Versuchen abgeleiteten Interpolationsformel hat Scheibler das spec. Gew. wässeriger Lösungen von Metawolframsäure bei verschiedenem Gehalte an wasserfreier Säure berechnet und eine Tabelle zusammengestellt, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen. Das spec. Gew. der hypothetischen wasserfreien (d. h. 100 procentigen) Metawolframsäure im flüssigen Zustande berechnet Scheibler zu 3,946 (das der gewöhnlichen festen Wolframsäure ist nach Karsten 7,14), und schliefst daher, dafs das Molecül der Metawolframsäure einen doppelt so grofsen Raum einnehme, als das der gewöhnlichen Wolframsäure. — Schwefelwasserstoff wirkt auf die Metawolframsäure scheinbar nicht ein, wird nach der Sättigung mit dem Gas die Lösung mit Ammoniak

Wolfram und Verbindungen desselben.

oder Schwefelammonium neutralisirt, so wird sie unter Schwefelabscheidung intensiv blau und nach einiger Zeit krystallisirt ein Ammoniumsulfowolframiat in mikroscopischen schwarzblauen Würfeln heraus. Die blaue Flüssigkeit, sowie die letzteren Krystalle enthalten offenbar Wolframoxyd in Folge einer stattgehabten Reduction; an der Luft entfärben sie sich bald. *Metawolframs. Strontian*, SrO, $4WO_3 + 8HO$, krystallisirt in Quadratoctaëdern mit den Combinationen 0 P und ∞ P ∞. — *Metawolframs. Kalk*, CaO, $4WO_3 + 10HO$; *metawolframs. Magnesia* MgO, $4WO_3 + 8HO$, luftbeständige glänzende Krystalle, wahrscheinlich dem monoklinometrischen System angehörend; *metawolframs. Ceroxydul* CeO, $4WO_3 + 10HO$, luftbeständige monoklinometrische Prismen von blafs citrongelber Farbe. Das *Lanthan-* und *Didymsalz* sind ebenfalls krystallisirbar; das *Beryllerdesalz* krystallisirte erst aus der syrupdicken Lösung in leicht zerfliefslichen zarten Blättern. Das *Thonerde-* und *Eisenoxydsalz* trocknen zu unkrystallisirbaren Massen ein; Ammoniak erzeugt in der Lösung des letzten Salzes einen rothen Niederschlag von wolframs. Eisenoxyd, während ein Doppelsalz von wolframs. Eisenoxydammoniak in Lösung bleibt. Metallisches Eisen löst sich in verdünnter Metawolframsäure unter Wasserstoffentwickelung auf, die Flüssigkeit wird blau, verliert aber nach Entfernung des Eisens die Färbung wieder an der Luft und enthält unkrystallisirbares metawolframs. Eisenoxydul. — *Metawolframs. Manganoxydul*, MnO, $4WO_3 + 10HO$, krystallisirt in luftbeständigen bernsteinfarbenen Quadratoctaëdern mit gerader Endfläche. — Das *metawolframs. Zinkoxyd* ZnO, $4WO_3 + 10HO$ bildet leicht lösliche Krystalle; das *Cadmiumsalz* CdO, $4WO_3 + 10HO$ luftbeständige, stark glänzende Quadratoctaëder mit gerader Endfläche; das *Nickelsalz* NiO, $4WO_3 + 8HO$ krystallisirt in monoklinometrischen Prismen oder Tafeln; das *Kobaltsalz* CoO, $4WO_3 + 9HO$ in Quadratoctaëdern; das *Kupfersalz* CuO, $4WO_3 + 11HO$ in wahrscheinlich

Wolfram und Verbindungen desselben.

dem monoklinometrischen System angehörenden Blättern und Tafeln; das *Silbersalz* $AgO, 4WO_3 + 3HO$ wird in, aus mikroscopischen zusammenhängenden Octaëdern gebildeten, Krusten erhalten; beim Mischen heifser Lösungen von metawolframs. Baryt und salpeters. Silberoxyd krystallisirt ein Doppelsalz von *metawolframs. Silberoxyd-Baryum*, in seideglänzenden, büschelförmig vereinigten kurzen Prismen mit schiefer Endfläche heraus. — Das *Bleisalz* $PbO, 4WO_3 + 5HO$, ist ein weifser flockiger, in heifser Salpetersäure löslicher Niederschlag; und endlich das *Quecksilberoxydulsalz* $Hg_2O, 4WO_3 + 25HO$ (?), eine nach dem Trocknen citrongelbe Masse. — Zur Darstellung des *metawolframs. Aethyloxyds* erhitzt man metawolframs. Silberoxyd mit Jodäthyl in einem zugeschmolzenen Rohre im Wasserbad, destillirt nach beendigter Einwirkung das überschüssige Jodäthyl ab, behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, der den Aether löst, welcher dann bei rascher Verdunstung in der Leere über Schwefelsäure als klebriger, unkrystallisirbarer Syrup zurückbleibt. Wasser scheidet aus der alkoholischen Lösung des Aethers ein weifses Wolframsäurehydrat aus; an feuchter Luft gesteht die Lösung bald zu einer steifen gelblichen Gallerte desselben Hydrats. Der in der Leere längere Zeit verweilende Aether trocknet schliefslich zu einer grünlichen rissigen Masse ein, die beim vorsichtigen Erhitzen in einer Glasröhre brennbare Gase ausgiebt, unter Zurücklassung von blauem Wolframoxyd. Das rothe wollige Chlorid des Wolframs löst sich leicht in absolutem Alkohol; die Lösung, die von Wasser sofort zersetzt wird, enthält wahrscheinlich denselben Aether.

Bezüglich der von Scheibler untersuchten Wolframoxydverbindungen haben wir dem über das wolframs. Wolframoxyd-Lithion schon Mitgetheilten nichts Weiteres beizufügen, und über die bei der Electrolyse des wolframs. Natrons zur Darstellung des *wolframs. Biwolframoxydnatrons* $NaO, WO_3 + 2WO_2WO_3$ statthabenden Vor-

Wolfram und Verbindungen desselben.

gänge verweisen wir auf die Abhandlung und bemerken nur noch, daſs Scheibler das spec. Gew. dieses Salzes zu 7,283 bei 17° gefunden hat. — In einem weiteren Kapitel bespricht Scheibler die Atomgewichtsbestimmung des Wolframs (siehe S. 213) — Er zieht alsdann aus den durch seine Untersuchungen gewonnenen Resultaten die Schlüsse, daſs die Wolframsäure in zwei wesentlich verschiedenen Modificationen auftrete; daſs die früher als zweifach-saure Salze (Parawolframiate nach Laurent) bezeichneten Verbindungen der gewöhnlichen Modification der Wolframsäure nach der allgemeinen Formel: $3RO, 7WO_3 + xHO$, oder besser $2RO, 3WO_3 + RO, . 4WO_3 + xHO$ zusammengesetzt seien und daſs die als Metawolframsäure bezeichnete lösliche Modification der Wolframsäure nur eine Reihe sauer reagirender, meist sehr löslicher Salze nach dem allgemeinen Typus: $RO, 4WO_3 + xHO$, oder vielleicht richtiger $(RO, 3HO) 4WO_3 + 3) - x) HO$ zu bilden vermöge. Scheibler glaubt, daſs man sämmtliche Salze der Wolframsäure nach den genannten beiden Modificationen der Säure wird classificiren können und daſs man die Annahme einer gröſseren Zahl von Modificationen für die Wolframsäure nicht nöthig habe. Eine mitgetheilte vergleichende Zusammenstellung der Eigenschaften und des Verhaltens der gewöhnlichen Wolframsäure und der Metawolframsäure zeigt die groſsen Unterschiede der beiden Modificationen.

Geuther und E. Forsberg (1) haben Untersuchungen über krystallisirte wolframs. Salze, insbesondere über künstlichen Wolfram ausgeführt. Zur Darstellung jener haben Sie sich im Allgemeinen der Methode von Manroſs (2) bedient, dabei jedoch gefunden, daſs zur Erzeugung gröſserer Krystalle ein Zusatz von Chlornatrium noth-

(1) Göttinger gelehrte Anzeigen f. 1861, 225; Ann. Ch. Pharm. CXX, 270; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 165; Chem. Centr. 1862, 430. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 9 ff.

Wolfram und Verbindungen desselben.

wendig sei, welcher die sich umsetzenden Salze verdünnt. In Bezug auf die Krystallgestalt der von Ihnen dargestellten Verbindungen hat sich ergeben, dafs das Baryt-, Magnesia-, Zinkoxyd- und wahrscheinlich auch das Cadmiumoxydsalz dem Kalk- und Bleisalz isomorph sind, also dimetrisch krystallisiren, das Mangan- und Eisensalz aber, sowie die Doppelsalze der letzteren, völlig die Form des natürlichen Wolframs besitzen, also orthorhombisch krystallisirt erscheinen. — Zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen krystallisirten Verbindungen wurden die betreffenden Salzmengen in einem bedeckten Porcellantiegel, der in einem mit Magnesia halb gefüllten hessischen Tiegel stand, im Windofen zusammengeschmolzen und darin langsam erkalten gelassen; nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser blieben die Krystalle zurück. — *Wolframs. Baryt* BaO, WoO_3, farblose grofse Octaëder, ganz vom Ansehen des Kalksalzes, durch kochende concentrirte Salpetersäure aufschliefsbar. — *Wolframs. Magnesia* MgO, WoO_3, grofse, bis 4^{mm} lange, farblose, octaëdrische und säulenförmige Krystalle, durch concentrirte Salpetersäure allmälig in der Hitze zersetzbar. — *Wolframs. Zinkoxyd*, durch Zusammenschmelzen von wolframs. Natron, Chlorzink und Chlornatrium erhalten; farblose quadratische Säulen mit Octaëderflächen. — *Wolframs. Cadmiumoxyd*, durch Zusammenschmelzen von wolframs. Natron, Chlorcadmium und Chlornatrium erhalten; farblose, wenig gut ausgebildete, zerfressen aussehende Krystalle. — *Wolframs. Manganoxydul*, MnO, WoO_3. Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Th. Chlormangan und 2 Th. Chlornatrium erhält man schön hell granatbraune, bis 2^{mm} lange, dicke, stark glänzende Krystalle des orthorhombischen Systems, welche den Boden des Tiegels bedecken, aufserdem findet man in der Chlornatriummasse gelbe nadelförmige Krystalle, welche, wie auch die durch Schmelzen von 5 Th. wolframs. Natron mit 1 Th. Chlormangan und 16 Th. Chlornatrium entstehenden schmutzig-gelbgrünen Nadeln dieselbe Zusammensetzung

Wolfram und Verbindungen desselben.

besitzen; das Pulver der braunen Krystalle ist dunkelkanariengelb, ihr spec. Gew. 6,7. — *Wolframs. Eisenoxydul* FeO, WoO_3, dunkelschwarze, bis 3^{mm} lange und dicke, undurchsichtige, stark glänzende unmagnetische Krystalle von der Form des natürlichen Wolframs; spec. Gew. 7,1; Pulver dunkelviolettbraun. — *Die Doppelsalze von wolframs. Manganoxydul und wolframs. Eisenoxydul* entsprechen fast alle ihrer Zusammensetzung nach natürlich vorkommenden Wolframarten. Je manganreicher dieselben sind, desto heller von Farbe, desto mehr braun erscheinen sie, je eisenreicher desto dunkler; dasselbe gilt von ihrem Pulver; alle sind mehr oder weniger durchscheinend, ihr spec. Gew. liegt zwischen dem des reinen Mangansalzes und dem des reinen Eisensalzes. Die Verbindung 7 (MnO, WoO_3) + FeO, WoO_3 erhält man durch Zusammenschmelzen von 4 Th. wolframs. Natron, 7 Th. Chlormangan, 1 Th. Eisenchlorür und 8 Th. Chornatrium; kleine, braun bis schwarz erscheinende Krystalle, Pulver hellbraun; entsprechen wahrscheinlich den von Rammelsberg (1) analysirten Wolframkrystallen von Schlaggenwalde. Schmilzt man 2 Th. wolframs. Natron mit 3 Th. Chlormangan, 1 Th. Eisenchlorür und 8 Th. Chlornatrium, so erhält man schwarze Krystalle, die ein cacaobraunes Pulver liefern und die Zusammensetzung 2(MnO, WoO_3) +FeO, WoO_3 haben. Durch Schmelzen von 1 Th. wolframs. Natron, 1 Th. Chlormangan, 1 Th. Eisenchlorür und 2 Th. Chlornatrium erhält man die Verbindung 2(MnO, WoO_3 + 3 (FeO, WoO_3) in grofsen dunklen, an den Kanten bräunlich durchscheinenden Krystallen; zuweilen treten Zwillingsformen auf; ihr Pulver ist violettbraun; ihr spec. Gew. = 7,0. Beim Schmelzen von 1 Th. Eisenchlorür, 1 Th. Manganchlorür, 6 Th. Chlornatrium und 5 Th. wolframs. Natron erhält man braune blätterige Krystalle vom Aussehen des Eisenrahms;

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1212.

Wolfram und Verbindungen desselben.

werden diese mit gleichen Mengen von jedem Chlorid (des Mangans und Eisens) umgeschmolzen, so erhält man gröfsere, schwarze Krystalle $MnO, WoO_3 + 3(FeO, WoO_3)$, die ihrer Zusammensetzung nach mit einem von Schaffgotsch (1) analysirten Wolfram aus Limoges und einem von Berzelius (2) analysirten aus Cumberland übereinstimmen. Eine Verbindung $MnO, WoO_3 + 4(FeO, WoO_3)$, welche mit dem von Kerndt (3) analysirten Wolfram von Ehrenfriedersdorf und dem von Neudorf am Harz übereinstimmt, erhält man durch Schmelzen von 2 Th. wolframs. Natron, 3 Th. Eisenchlorür, 1 Th. Chlormangan und 8 Th. Chlornatrium in nicht sehr grofsen, glänzenden, dunkelbraunen, durchscheinenden, manchmal Zwillingsformen zeigenden Krystallen. Die Verbindung $MnO, WoO_3 + 7(FeO, WoO_3)$ erhält man durch Schmelzen von 4 Th. wolframs. Natron, 7 Th. Eisenchlorür, 1 Th. Manganchlorür und 8 Th. Chlornatrium in grofsen dunklen Krystallen; ihre Zusammensetzung stimmt nahe mit einem von Rammelsberg analysirten Wolfram von Neudorf. — Da die sonst gewöhnlich isomorphen Basen : Kalk, Magnesia, Manganoxydul und Eisenoxydul in ihrer Verbindung mit Wolframsäure Salze liefern, deren Krystallformen nicht aufeinander bezogen werden können, so wurde versucht, ob nicht Doppelsalze dieser beiden Arten darzustellen seien, um möglicherweise einen vorhandenen Dimorphismus nachzuweisen; es wurden indessen immer nur getrennte Krystalle der einfachen Salze erhalten. Auch die Darstellung eines krystallisirten *wolframs. Chromoxyds* durch Zusammenschmelzen von wolframs. Natron, violettem Chromchlorid und Chlornatrium gelang nicht. Beim Schmelzen von 1 Th. Chromchlorid, 1 Th. Chlormagnesium und 4 Th. wolframs. Natron wurden lange, durch einen geringen Chromgehalt gelbbraun

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 277 ff. — (2) Ebendaselbst. — (3) Jahresber. f. 1847-1848, 1211.

bis violett gefärbte durchsichtige Krystalle des Magnesiumsalzes neben kleinen rhomboëdrischen grünen Krystallen, wahrscheinlich Chromoxyd, erhalten. — Die Verf. versuchten auch die Darstellung des krystallisirten *wolframs. Silberoxyds*. Es wurden 2 Th. wolframs. Natron, 7 Th. Chlorsilber und 8 Th. Chlornatrium zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und mit Ammoniak das überschüssige Chlorsilber ausgezogen. Es blieb metallisches Silber und wenig eines aus mikroscopischen farblosen Krystallen bestehenden Pulvers, welches Silber und Wolframsäure enthielt. Beim Schmelzen von salpeters. Silber mit wolframs. Natron resultirte krystallinisches metallisches Silber; die durch Wasser erhaltene Lauge war alkalisch und enthielt nur wolframs. Natron.

Wolfram und Verbindungen desselben.

Blomstrand (1) hat Untersuchungen über die Wolfram-Chloride und Bromide bekannt gemacht. Ehe wir uns zur Mittheilung seiner über die ersteren erhaltenen Resultate wenden, wollen wir zum besseren Verständnifs derselben eine kurze Uebersicht der früher gegebenen Untersuchungen vorausschicken. Wöhler (2) hatte drei Wolframchloride unterschieden: I. durch Behandeln von Wolframoxyd mit Chlor erhielt er das Chlorwolfram im maximo WCl_3 als gelbweifses Sublimat, mit Wasser zu HCl und WO_3 zerfallend; II. durch Einwirkung des Chlors auf Wolframmetall entstanden entweder feine, dunkelrothe Nadeln, oder geschmolzene sinnoberähnliche Massen von Chlorwolfram im minimo WCl_2, welches mit Wasser sich allmälig vollständig in Chlorwasserstoff und violettbraunes Oxyd zersetzte; III. beim Behandeln von Schwefelwolfram mit Chlor, sowie auch in geringer Menge bei Darstellung von I. bildete sich eine leichtflüchtige Substanz, beim Sublimiren wie beim Erstarren nach dem Schmelzen in rothen, durch-

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 408; Chem. Centr. 1861, 477; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 52, 56. — (2) Pogg. Ann. II, 345; vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 476 ff.

Wolfram und Verbindungen desselben.

sichtigen Nadeln anschiefsend, bei der Zersetzung mit Wasser schied sich auch WO_3 aus; eine Formel wurde nicht aufgestellt. Malaguti (1) unterwarf die ebenso dargestellten Chloride der Analyse, und fand für I. und II. Wöhler's Angaben bestätigt, III. erklärte Er für ein intermediäres Chlorid W_2Cl_5 und hatte somit die Chlorverbindungen den Sauerstoffverbindungen analog zusammengesetzt gefunden. Nachdem Rose (2) entdeckt hatte, dafs I. bei starkem Erhitzen in Wolframsäure und rothes Chlorid zerfalle, betrachtete Er jene Verbindung als Biacisuperchlorid $WCl_3 + 2WO_3$. Borck (3), der Rose's Angabe bestätigte, gab nun für Wöhler's III. also Malaguti's W_2Cl_5 die Formel WCl_2, und für I. setzte Er als Superchlorid W_2Cl_5. Blomstrand schlug später bei näherer Prüfung von Borck's analytischen Belegen für III. (Borck's WCl_2) die Formel WCl_2O (o. $2WCl_3 + WO_3$) vor, durch welche Annahme die Existenz von Bonnet's (4) wolframs. Wolframchlorid $2WCl_3 + WO_3$ bestätigt und über das Verhalten der Verbindung gegen Wasser Aufschlufs gegeben war. Die neuesten Untersuchungen von Riche (5) endlich setzten für I. und III. die Formeln $WClO_2$ und WCl_2O, während II. als das eigentliche Superchlorid WCl_3 angesprochen wurde, aus welchem Riche durch Behandlung mit Wasserstoff bei gelinder Hitze das Chlorid WCl_2 als schwärzlichbraune Masse erhielt.

Wir geben nun kurz die Resultate, zu welchen Blomstrand's Untersuchungen geführt haben, indem wir, was die eingehenden kritischen Bemerkungen betrifft, auf die Abhandlung verweisen. Nach Blomstrand bestehen, wie auch Riche fand, vier chlorhaltige Verbindungen des

(1) Berzelius' Jahresber. XV, 108; vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 476 ff. — (2) Berzelius' Jahresber. XVIII, 200; vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 477, 478. — (3) Jahresber. f. 1851, 343. — (4) Berzelius' Jahresber. XVIII, 201. — (5) Jahresber. f. 1856, 372; f. 1857, 184.

Wolframs, nämlich : *Wolframsuperchlorid* WCl_3; entsteht als letztes Product der Einwirkung des Chlors, wo nicht Sauerstoff in vorwaltender Menge zugegen ist, so bei Anwendung von metallischem Wolfram, Schwefelwolfram oder einem Gemenge von Wolframsäure und Kohle bei starker Glühhitze. Im ersten Stadium der Einwirkung bildet sich ein reichliches lockeres Sublimat von gelbweifsem Oxychloride, welchem bald die leicht schmelzbare Verbindung WCl_2O nachfolgt, bis zuletzt die sauerstofffreie Verbindung allein auftritt. Die Farbe derselben ist dunkelviolettgrau bis im geschmolzenen Zustande braunschwarz, niemals mit der leisesten Neigung ins Rothe; das Gas ist rothgelb. Sie krystallisirt undeutlich, decrepitirt beim Erkalten und wird von Wasser sehr langsam unter Bildung von Anfangs gefärbter Wolframsäure zersetzt. — *Wolframsuperchloridchlorid* W_2Cl_5 (oder $WCl_2 + WCl_3$) entsteht wahrscheinlich in geringer Menge bei Darstellung der vorigen Verbindung und wird durch deren Reduction in Wasserstoff rein erhalten (Riche hatte hierbei sein Chlorid WCl_2 bekommen). Die Substanz wird allmälig unter Einwirkung des Wasserstoffs schwieriger schmelzbar, zeigt immer gröfsere Geneigtheit zum Krystallisiren und verliert mehr und mehr die Eigenschaft, beim Erkalten zu zerspringen. Schliefslich erhält man einen gleichförmigen Körper, der sich nicht weiter verändert, wenn man die Hitze nicht zu hoch steigert, weil sonst augenblicklich ein spiegelnder Ueberzug von Metall entsteht. Kann in Wasserstoff, am besten in Kohlensäure umsublimirt werden; die Farbe ist der des Superchlorids ähnlich, aber dunkler schwarzgrau ohne die violette Nuance; schmilzt und verflüchtigt sich bedeutend schwerer als das Superchlorid und liefert ein grüngelbes Gas; krystallisirt sehr leicht in glänzenden, schwärzlichen Nadeln und erstarrt auch nach dem Schmelzen krystallinisch. Mit Wasser zersetzt es sich unter bedeutender Wärmeentwickelung und Abscheidung eines blauschwarzen Oxydes, während die Flüssigkeit eine intensiv grüngelbe Farbe

Wolfram und Verbindungen desselben.

Wolfram und Verbindungen desselben.

annimmt, die sich nach längerer Zeit, schneller beim Erhitzen unter Absatz einer grünlichen Fällung verliert; kochende Salpetersäure scheidet daraus bald gelbe Wolframsäure aus; durch Ammoniak wird nur beim Kochen etwas gefällt; Alkalien wie auch Salzsäure bringen dieselben Erscheinungen wie Wasser hervor, nur schneller und intensiver; so erhält man beim Behandeln mit HCl unter Abscheidung des Oxydes eine schwarzgelbe, beinahe undurchsichtige Flüssigkeit, aus welcher Alkalien sogleich ein rothbraunes Oxyd fällen. Das Superchloridchlorid wird aufserdem bei der Zersetzung des Superchlorids durch Glühen mit Kupfer, Silber, sogar Molybdän gebildet, wenn die Reaction nicht bis zur vollständigen Reduction des Metalls getrieben wird; auch beim Umsublimiren des WCl_3 in Kohlensäure scheint sich etwas W_2Cl_5 zu bilden. Metallisches Wolfram übt auf das Superchlorid keine Einwirkung. Ein Zweifach-Chlorwolfram scheint gar nicht darstellbar zu sein. — *Wolframmonoxychlorid* WCl_2O oder $2WCl_3 + WO_3$ wird am besten durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelwolfram (auf nassem Wege bereitet) oder Wolframsäure und Kohle bei gelinder Hitze dargestellt; es tritt aufserdem immer als mittleres Product auf, wo nebeneinander das Superchlorid und die folgende Verbindung entstehen können. Farbe schön roth; Gas gelbroth; wie die vorigen schmelzbar; von allen am leichtesten flüchtig; krystallisirt sehr gut in durchscheinenden Nadeln und wird durch Wasser sogleich zu Wolframsäure zersetzt. Riche's Formel ist also hierdurch bestätigt. — *Wolframbioxychlorid* $WClO_2$ oder $WCl_3 + 2WO_3$ bildet sich gleichzeitig mit dem Superchlorid und Monoxychlorid immer im ersten Stadium der Einwirkung, am reinsten aus Wolframoxyd. Seine Farbe ist gelblich; es verdampft ohne zu schmelzen zum farblosen Gas; es krystallisirt in Schuppen und wird wie das vorhergehende durch Wasser zersetzt.

Wolfram und Verbindungen desselben.

Blomstrand (1) hat auch die Untersuchungen von Bonnet (2), Borck (3) und Riche (4) über die Wolframbromide controlirt. Bonnet hatte zwei Wolframoxybromide $W_2O_5 + W_2Br_5$ und $WO_3 + 2WBr$ angenommen; Borck zwei Bromide WBr_2, W_2Br_5 und $WBr_3 + 2WO_3$ ($WBrO_2$); Riche giebt an, bei Einwirkung von Bromdampf auf Wolframmetall WBr_3 erhalten zu haben, was aber an feuchter Luft oberflächlich zu violettem Oxybromid WBr_2O werde. Nach Blomstrand existirt das Bromid ebensowenig wie das Chlorid, was Borck dafür gehalten ist ein der rothen Chlorverbindung entsprechendes Oxybromid WBr_2O oder $2WBr_3 + WO_3$, das aber keine violette Farbe besitzt. Das Hauptproduct bei Einwirkung von Bromdampf auf Wolframmetall, wobei gewöhnlich die vorige Verbindung gleichzeitig entsteht, ist das von Borck dargestellte Superbromidbromid W_2Br_5. Dafs sich Brom anders gegen Wolframmetall verhält als Chlor, kommt einfach daher, dafs zum Einwirken des Br eine gröfsere Hitze nöthig ist, die nur die niederen Verbindungen unzersetzt aushalten können. Es sind also drei Wolframbromide bekannt: *Wolframsuperbromidbromid* W_2Br_5, bildet sich direct bei Einwirkung des Broms auf Wolframmetall; seine Farbe ist schwarz, die des Gases dunkelpurpurbraun; krystallisirt leicht in Nadeln; mit Wasser zerfällt es sogleich unter Absetzung schwarzen Oxyds. *Wolframmonoxybromid* WBr_2O oder $2WBr_3 + WO_3$, entsteht unter denselben Verhältnissen wie WCl_2O; seine Farbe ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich, nur lichter schwarzbraun; das Gas ist braunroth; die Verbindung krystallisirt in wolligen Nadeln und liefert mit Wasser Wolframsäure. *Wolframbioxybromid* $WBrO_2$ oder $WBr + 2WO_3$; seine Bildung ist der des $WClO_2$ analog; es erscheint meist in messinggelben oder musiv-

(1) In der S. 227 angef. Abhandl. — (2) Berzelius' Jahresber. XVIII, 201. — (3) Jahresber. f. 1851, 344. — (4) Jahresber. f. 1857, 185.

Wolfram und Verbindungen derselben.

goldähnlichen Krystallschuppen; nicht schmelzbar, mit Wasser Wolframsäure gebend; beim Erhitzen zerfällt es in Wolframsäure und Wolframmonoxychlorid. — Die Existenz eines Superbromids WBr_3 ist nach Blomstrand nicht zu bezweifeln, dagegen hat nach Ihm Bonnet's Oxybromid $WBr_5 + W_2O_5$ gar keine Wahrscheinlichkeit.

V. Forcher (1) hat ebenfalls Untersuchungen über Wolframverbindungen bekannt gemacht, deren Resultate vielfältig mit den im Vorhergehenden mitgetheilten von Scheibler (2) und Blomstrand (3), wie mit den früher von Riche (4) erhaltenen übereinstimmen. Forcher betrachtet zunächst die Chlorverbindungen des Wolframs und dessen Oxychloride, von welchen Er ebenfalls vier, in ihren Farben wohl unterschiedene Verbindungen erhalten hat. — *Wolframchlorid* WCl_3 (Blomstrand's Superchlorid), entsteht vorzüglich durch Verbrennen von Wolfram in Chlor (5), in geringerer Menge beim Erhitzen von Schwefelwolfram in Chlorgas, und läßt sich, da es erst bei 180° schmilzt, durch Wegsublimiren der begleitenden leichter schmelzbaren Chloride, ganz rein darstellen. Es bildet dunkelviolette Schuppen oder geschmolzene Krusten von schwärzlichgrauer Farbe und bläulichem metallischem Schimmer; es kann durch vorsichtiges Sublimiren in schwärzlichvioletten Nadeln von metallischem Ansehen erhalten werden. Schmilzt zu einem schwarzen Liquidum; Dampf tiefroth; an der Luft erhitzt verwandelt es sich in zinnoberrothe Flocken von WCl_2O und zarte weißlichgelbe Flocken von WO_3, 2HO; an feuchter Luft zersetzt es sich nach einigen Stunden vollständig in HCl und WO_3, 2HO; mit Wasser zusammengebracht zerfällt es ebenso. In Alkalien löst es sich zu wolframs. Salzen; mit Alkohol ergiebt es Chloräthyl und blaues Oxyd, welches an der Luft bald zu

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 159. — (2) Vgl. S. 214. — (3) Vgl. S. 227. — (4) Jahresber. f. 1856, 372 ff.; f. 1857, 184 ff. — (5) Das Metall verbrennt dabei mit röthlichem Lichte.

Wolfram und Verbindungen derselben.

WO_3 wird. — Das *intermediäre Chlorid* WCl_2, WCl_3 (Blomstrand's Wolframsuperchloridchlorid) tritt in gröfserer Menge beim Verbrennen von Wolfram in Chlor auf, sowie in geringerem Mafse bei dem von Schwefelwolfram in Chlor, beide Male mit Chlorid WCl_3 gemengt, von welchem es sich ebenso, wie von dem durch Feuchtigkeit zugleich entstandenen zinnoberrothen Oxychlorid durch Sublimation trennen läfst, da sein Siedepunkt annähernd in der Mitte zwischen denen beider liegt. Es bildet sich aufserdem auch beim gelinden Erwärmen der von Wöhler (1) entdeckten Stickstoff-Wolframverbindung in trockenem Chlorgas; beim Erhitzen von Wolframoxyd mit viel Zuckerkohle. Dunkelrothe Nadeln, in gröfseren Krystallen purpurroth, geschmolzen schwärzlichroth; es ist flüchtiger als das violette Chlorid, schmilzt zu tiefrothen Tropfen und sein der salpetrigen Säure ähnlicher Dampf verdichtet sich schnell zu zarten krystallinischen Gebilden; an feuchter Luft wie durch Wasser wird es in gelblichgrünes Wolframsäurehydrat umgewandelt; Alkalien lösen das intermediäre Chlorid unter Wasserstoffentwickelung und vorübergehender Bläuung langsam zu wolframs. Salzen. — Das *zinnoberrothe Oxychlorid* WCl_2O (Blomstrand's Wolframmonoxychlorid), bildet sich vorzüglich beim Erwärmen des gelben Oxychlorides $WClO_2$, und es ist dabei nicht so sehr eine besonders hohe Temperatur, als vielmehr eine plötzliche Steigerung der Hitze über 140° nothwendig. Bei allen Methoden, die man zur Darstellung des gelben Oxychlorides anwendet, bildet sich auch das zinnoberrothe Oxychlorid, welches andererseits auch beim Verbrennen von Wolfram und von Schwefelwolfram in Chlor auftritt, sobald nicht alle Feuchtigkeit und aller Sauerstoff abgehalten werden. Die Farbe dieser Verbindung ist zinnoberroth, zuweilen scharlachroth, in feineren Nadeln lichter,

(1) Jahresber. f. 1858, 158.

Wolfram und Verbindungen desselben.

bei den aus zarten Krystallen zusammengeballten Flocken tief orangegelb, in geschmolzenen Rinden carminroth. Es schmilzt am leichtesten von allen Wolframchloriden, bildet einen tief rothgelben Dampf, der sich an der Luft in zarte Flocken von gelblichweifsem Wolframsäurehydrat umwandelt. An feuchter Luft zersetzt es sich fast augenblicklich in HCl und gelbes WO_3, 2HO, das dann dem Chloride pseudomorph ist; mit Wasser liefert es unter Zischen WO_3, 2HO, und mit Alkalien wolframs. Salze. — Das *gelbe Oxychlorid* $WClO_2$ (Blomstrand's Wolframbioxychlorid) wird am leichtesten erhalten durch Erhitzen von Wolframoxyd in Chlorgas, unter allmäliger Steigerung der Hitze, da das Chlorid einen sehr hohen Schmelzpunkt hat; auch ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle gab, vorher im Kohlensäurestrom calcinirt, viel $WClO_2$, besonders wenn Kohle und Wolframsäure in dem Verhältnisse wie 5 : 1 oder 4 : 1 angewendet wurden. Auch blaues Oxyd gab sowohl für sich allein, als auch mit Kohle gemischt und calcinirt, diese Verbindung, ja Forcher erhielt dieselbe, obgleich verunreinigt und spärlich, beim Ueberseiten von trockenem Chlorgas über erhitztes fein gepulvertes Wolframerz. Das gelbe Oxychlorid bildet blafs citrongelbe bis dunkel goldgelbe Flocken oder glänzende Schuppen, die sich zwischen 265 bis 267° in tief reingelben Dämpfen verflüchtigen. An feuchter Luft verändert es sich langsam zu WO_3, 2HO; mit Wasser zersetzt es sich schneller zu schöngelbem WO_3, 2HO und HCl; Alkalien lösen es besonders schnell in der Wärme zu wolframs. Salz. — Versuche, durch Behandeln des violetten Chlorids mit Wasserstoffgas (1), wie durch Erwärmen des Metalls mit Calomel, die chlorärmere Verbindung WCl_2 zu erhalten, gaben negative Resultate. — Die Behauptung Riche's, dafs bei der Zerstörung der Chloride durch Wasser Chlorwasser-

(1) Vgl. Riche, Jahresber. f. 1856, 374.

stoffsäure und Wolframsäurehydrat entstehe, fand Forcher bestätigt, indem selbst die durch Verdampfen von WCl_2O an der Luft erhaltenen Flocken ein Hydrat waren. Auch die mittelst Säure aus dem Wolframerz abgeschiedene Wolframsäure ist kein Anhydrid, sondern ein Hydrat WO_3, HO; das wahre Anhydrid kann nur durch Glühen des wolframs. Ammoniaks erhalten werden. Fällt man wolframs. Salze in der Hitze durch andere Säuren, so erhält man das Hydrat WO_3, HO, beim Fällen in der Kälte WO_3, 2HO. Auch durch fortgesetztes Behandeln von geglühter Wolframsäure mit dem tausendfachen Gewichte Wasser, welches allmälig aufgegossen wird, erhält man eine milchige Flüssigkeit, die einen weifsen Absatz von WO_3, 2HO bildet.

Wolfram und Verbindungen desselben.

Forcher hat auch *Salze der Wolframsäure* und *Metawolframsäure* dargestellt und untersucht. Vorerst wurde durch Schmelzen von fein gepulvertem Wolframerz mit kohlens. Natron, mehrmaligem Auflösen und Umkrystallisiren der Schmelze ein in rhombischen Tafeln krystallisirendes Salz NaO, WO_3 + 2HO erhalten; es ist luftbeständig, verliert bei 100° alles Wasser; schmilzt beim weiteren Erhitzen; Weingeist macht die Krystallblättchen undurchsichtig und fällt aus Lösungen das Salz krystallinisch. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff enthält die Lösung Schwefelwolfram WS_3 neben NaS; mit stärkeren Säuren bildet sie in der Kälte weifse gallertartige Niederschläge von Hydraten, die durch Kochen gelb und pulverig werden. Die Salzlösungen anderer Metalle bilden mit diesem Salze durch wechselseitige Zersetzung neue Salze der Wolframsäure in Pulver- oder Gallertform. Ein Salz 2NaO, 5WO_3 + 12HO erhielt Forcher einmal durch mehrtägiges Einleiten von Kohlensäuregas in die Lösung des vorhin beschriebenen Salzes in kleinen glänzenden Krystallen, wie auch beim Auflösen von Wolframsäure in wolframs. Natron, wobei es sich, als vor dem gänzlichen Sättigen der warmen Lösung mit der Säure

Wolfram und Verbindungen desselben.

etwas ausgesetzt wurde, in großen Krystallen abschied, welche nach Aichhorn's Bestimmung dem triklinometrischen System angehören. Sie zeigen lebhaften Glasglanz, sind durchscheinend, verwittern leicht an trockener Luft, schmelzen beim Erhitzen zu einer gelblichen Flüssigkeit, die zu feinen bläulichweißen Krystallschüppchen erstarrt; es löst sich das Salz bei 20° in 12,6 Th. Wasser. — Ein weiteres, in kleinen glasglänzenden Rhomboëdern krystallisirendes Salz $3NaO, 7WO_3 + 15HO$, nach Forcher wohl ein Doppelsalz $(2NaO, 2WO_3) + NaO, 3WO_3 + 15HO$, wurde erhalten durch Sättigen einer Lösung von kohlens. Natron mit Wolframsäurehydrat. — Beim Schmelzen des einfach-sauren Natronsalzes und Eintragen einer äquivalenten Menge Wolframsäure erstarrte beim langsamen Erkalten die Schmelze krystallinisch und enthielt lange bräunlichweiße Nadeln von $NaO, 2WO_3$. — Das *metawolframs. Natron* $NaO, 4WO_3 + 10HO$ hat Forcher in guten Krystallen nach Margueritte's Verfahren durch Eintragen von Wolframsäurehydrat in die Lösung des wolframs. Natrons erhalten. Es krystallisirt in von wenig reducirter Wolframsäure violett gefärbten glasglänzenden großen Octaëdern, luftbeständig, an trockener Luft verwitternd, verliert über Schwefelsäure fast alles Wasser; beim Erhitzen bläht es sich auf, wird gelb und beim Erkalten bleiben weiße, stellenweise dunkel blaugrau gefärbte Pseudomorphosen der ursprünglichen Krystalle zurück. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser enthält die Lösung metawolframs. Salz wie das intermediäre Salz $2NaO, 5WO_3 + 12HO$, weshalb Säuren diese Lösung sofort trüben. 1 Th. metawolframs. Natron löst sich in 1,19 Th. Wasser bei 19°; die Lösung wird durch Säuren nicht getrübt; Alkohol wie Alkalien geben damit flockige Niederschläge, durch Zink und Salzsäure wird sie zuerst blau, dann röthlichviolett; mit anderen Metallsalzen giebt sie metawolframs. Salze, die bis auf das Blei- und Barytsalz meist nur pulverförmige Niederschläge sind. Neben

dem beschriebenen octaëdrischen Salze wurde noch ein in feinen Schuppen krystallisirtes schwerlösliches, und ein anderes in prismatischen Krystallen auftretendes Salz bemerkt. Durch mehrtägiges Kochen des Ammoniaksalzes der gewöhnlichen Wolframsäure erhielt Forcher auch das *metawolframs. Ammoniak* in fast farblosen Octaëdern; Zusatz von Ammoniak zur Lösung schied das gewöhnliche wolframs. Ammoniak wieder ab. — Durch Zersetzen des metawolframs. Bleioxyds, welches Forcher durch Wechselzersetzung von metawolframs. Natron mit salpeters. Bleioxyd, Umkrystallisiren des erhaltenen Krystallbrei's u. s. w. in feinen seideglänzenden Nadeln darstellte, durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung über Schwefelsäure, erhielt Forcher schwefelgelbes Metawolframsäurehydrat in Krystallkrusten, die aus Octaëdern zusammengesetzt erschienen. Die hellgelbe Lösung davon reagirte stark sauer, mit Zink wurde sie unter Wasserstoffentwickelung blau, und ging erhitzt in die gewöhnliche Wolframsäure über. — Beim Zusammenschmelzen von salpeters. Kali mit roher Wolframsäure (1) und Ausziehen der Schmelze mit Wasser erhielt Forcher ein dem chlors. Kali ähnliches schuppiges Salz, das mit kochendem Wasser sich in salpeters. Kali und weifse Flocken zersetzte, die mit concentrirter Salzsäure gewaschen einen pulverförmigen Rest von löslicher Wolframsäure zurückliefsen, die Salzsäure schied indessen auf Zusatz von Wasser gleichfalls weifse Flocken von Wolframsäure aus.

Molybdän. Verbindungen desselben.

A. v. Wich (2) hat sämmtliche Methoden zur Gewinnung von Molybdänsäure geprüft und empfiehlt die von Elbert (3) angegebene als die beste und billigste, wenn man Gelbbleierz zur Darstellung benutzt, bei Anwendung von Mo-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 371. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 43; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 44; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 78; J. pharm. [3] XL, 153; Rép. chim. pure III, 475. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 372.

Molybdän. Verbindungen desselben.

lybdänglanz aber Rösten bei dunkler Rothgluth; bezüglich der Reinigung der erhaltenen rohen Säure verweisen wir auf die Abhandlung.

Nach Analogie der Bildung des wolframs. Eisenoxyduls versuchte Steinacker (1), *molybdäns. Eisenoxydul* durch Mischen concentrirter Lösungen von schwefels. Eisenoxydul und zweifach-molybdäns. Ammoniak darzustellen. Die Flüssigkeit bräunte sich, es entstand aber kein Niederschlag, ein solcher bildete sich erst nach längerem Stehen unter allmäligem Blauwerden der Lösung. Er war gelblich gefärbt, enthielt indessen neben einer sehr geringen Spur Eisenoxydul wesentlich nur Eisenoxyd, Molybdänsäure und Wasser. Eine Eisenoxydulverbindung der Molybdänsäure konnte demnach nicht erhalten werden; ebensowenig ein molybdäns. Nickeloxydul. Beim Versetzen einer Lösung von saurem molybdäns. Ammoniak mit neutraler Eisenchloridlösung entsteht sofort ein voluminöser hell schwefelgelber Niederschlag, der beim Erwärmen rasch zu Boden sinkt; er löst sich in grofsem Ueberschufs beider Fällungsmittel, namentlich beim Erwärmen. Beim Trocknen behält er seine Farbe; er ist $4 MoO_3, Fe_2O_3 + 7 HO$; allmälig zum schwachen Rothglühen erhitzt verliert die Verbindung ihr Hydratwasser, wird dabei röthlichgelb und nimmt beim Erkalten wieder eine grünlichgelbe Farbe an; zum starken Rothglühen erhitzt schmilzt das Salz ohne Zersetzung und erstarrt dann zu einer grünbraunen Masse von krystallinisch-strahligem Gefüge. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber langsam in kalter, leicht in heifser Salzsäure wie Salpetersäure. Verdünnte Säuren entziehen ihr bei längerer Einwirkung in der Kälte Eisenoxyd und lassen ziemlich reine Molybdänsäure zurück; das geglühte Salz wird von den Lösungsmitteln schwer angegriffen.

(1) Ueber einige Molybdänverbindungen (Inauguraldissertation). Göttingen 1861.

Molybdän. Verbindungen desselben.

Blomstrand (1) hat im Anschluſs an seine früheren Untersuchungen (2) genauere Mittheilungen über die Bromverbindungen des Molybdäns veröffentlicht. — Beim Ueberleiten von Bromdampf über metallisches Molybdän bedarf es zur Einleitung und Weiterführung der Reaction, die ohne Erglühen vor sich geht, einer bedeutenden Hitze; zuerst tritt Oxybromid auf, dann setzt sich dicht an der erhitzten Stelle ein graugrünes Sublimat von Sesquibromür ab, während sich das Metall sogleich gelbroth färbt und schlieſslich fast ganz in gelbliches Bromür übergeht; zwischen den genannten Producten finden sich einzelne glänzende, rein schwarze scharfe Nadeln von *Molybdänbromid* $MoBr_2$. Es ist schmelzbar und mit braunrothem Dampfe flüchtig; zerflieſst an der Luft zu einer schwarzen Flüssigkeit, giebt mit Wasser eine gelbbraune Lösung, aus der Alkalien rostgelbes Oxydhydrat fällen. Das Bromid zerfällt leicht beim Erhitzen in Sesquibromür und freies Brom. Die Temperaturen, bei welchen sich das Bromid bildet und wiederum zersetzt, liegen sehr nahe beieinander, Versuche bei verschiedener Hitze und Stärke des Gasstroms, bei reinem oder mit Kohlensäure gemengtem Bromdampf u. s. w. haben niemals namhafte Mengen des Bromids ergeben; die einmal gebildeten niederen Verbindungen können überdies beliebig in Bromdampf erhitzt werden, ohne in Bromid überzugehen. — Das *Molybdänsesquibromür* Mo_2Br_3 entsteht, wie schon bemerkt, beim Ueberleiten von Bromdampf über metallisches Molybdän, wie auch besonders leicht, wenn man statt der letzteren ein Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle anwendet. Schon bei der Hitze einer Spirituslampe tritt das Sesquibromür als Hauptproduct auf, ohne daſs (wie bei der ähnlichen Darstellung des Chlorids) die Entstehung von Oxybromid besondere Störung veranlaſst. Das Sesquibromid erscheint selten in

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 433; Chem. Centr. 1861, 508. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 164.

gesondert ausgebildeten Krystallnadeln, sondern bildet meist schwärzlichgrüne, aus zähen, haarfeinen, zusammengefilzten Nadeln bestehende Massen; die Schwerflüchtigkeit der Verbindung macht ein Umsublimiren derselben kaum ausführbar; bei starker Glühhitze zerfällt sie in Bromür und freies Brom. Das Sesquibromür wird von Wasser nicht einmal benetzt; weder kochende Salzsäure, noch kalte verdünnte Salpetersäure greifen es an; verdünnte Alkalien wirken langsam ein, zersetzen es aber beim Kochen vollständig unter Abscheidung von schwarzem Hydrat. — *Molybdänbromür* $MoBr(Mo_3Br_3, Br)$ bildet sich, wie schon angeführt, theils beim Glühen des Sesquibromürs, theils direct aus Metall beim Hinüberleiten von Brom. Was die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Verbindung anlangt, verweisen wir auf Blomstrand's frühere Abhandlung. — Durch Hinüberleiten von Bromdampf über erhitztes Molybdänoxyd erhält man das *Molybdänbioxybromid* $MoBr_3 + 2MoO_3$ oder $MoBrO_2$. Man kann es auch darstellen durch Schmelzen von Molybdänsäure mit Borsäure oder Phosphorsäure und Erhitzen der zerriebenen Masse mit Bromkalium ($MoO_3 + BO_3 + KBr = KO, BO_3 + MoO_2Br$). Es bildet rasch sublimirt undeutliche Krystallschuppen, beim langsamen Sublimiren mehr ausgebildete Krystalltafeln von gelbrother Farbe und Fettglanz, die an der Luft zerfließen und mit Wasser eine farblose Lösung bilden.

Chrom. An metallischem Chrom, welches Bolley (1) nach der Methode von Wöhler (2) dargestellt hatte, beobachtete Er nicht wie Dieser rhomboëdrische Krystallformen, sondern regelmäßige, zu vierzähligen, kreuzförmigen Gruppen verwachsene Individuen, welche nach Kenngott's Bestimmungen Quadratoctaëder sind.

Das Atomgewicht des Chroms ist von Kessler (3) und Siewert (4) bestimmt worden. Aus dem Vergleich

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 333. — (2) Jahresber. f. 1859, 168. — (3) Pogg. Ann. CXIII, 137; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 4. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 530.

der äquivalenten Mengen sauren chroms. Kali's und chlors. Kali's, welche 100 Th. arseniger Säure in Arsensäure überführen, findet Kessler im Mittel 99,04 saures chroms. Kali äquivalent 41,173 chlors. Kali, und berechnet daraus das Atomgewicht des Chroms = 26,15. — Siewert leitet aus seinen Versuchen, bei welchen Er die im sublimirten violetten Chromchlorid enthaltene Chlormenge bestimmte, die Zahl 26,047 für das Atomgewicht des Chroms ab. Bezüglich der kritischen Bemerkungen Siewert's über Kessler's Versuchsreihen, aus welchen Ersterer das Atomgewicht des Chroms = 25,02 ableitet, verweisen wir auf die Abhandlung.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

Das von Wöhler (1) zuerst im amorphen Zustand beobachtete magnetische Chromoxyd hat Geuther (2) näher untersucht. Unter Anwendung der von Wöhler gegebenen Methode (Durchleiten von Chromacichlorid durch ein glühendes Rohr) wurde bei regelmäfsigem Zuströmen der Acichloriddämpfe und richtig geregelter Temperatur die magnetische Verbindung in stark glänzenden, violett durchscheinenden Krystallkrusten erhalten. Je mehr man die nöthige Zersetzungstemperatur überschreitet, um so mehr Chromoxyd wird gebildet. An den Stellen, wo die Temperatur in der Röhre am niedrigsten ist, bildet sich eine unkrystallinische, schwarzbraune, an der Luft zerfliefsende Masse. Beim Glühen an der Luft oder in Wasserstoffgas verlor das in verschiedener Weise gereinigte und gepulverte magnetische Product 6,5 pC.; 5,88 pC. und 5,15 pC. an Gewicht, woraus sich ergiebt, dafs die magnetische Verbindung ein Oxyd des Chroms ist, welches mehr Sauerstoff enthält als das grüne Oxyd (3). Die Verbindung

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 170. — (2) Nachrichten von d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1861, 3; Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 61; Chem. Centr. 1861, 427; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 512; Rép. chim. pure III, 474. — (3) Wöhler nahm an, es sei eine Verbindung oder wahrscheinlicher ein Gemenge von Chromoxyduloxyd mit einem höheren Chromoxyd.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

bildet sich auch durch vorsichtiges Erhitzen reiner Chromsäure bis zur Bilduugstemperatur des magnetischen Oxyds. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man das Erhitzen der Chromsäure in einem Sauerstoffstrome vornimmt (1). — Aus den oben genannten Daten berechnet Geuther für das magnetische Oxyd die Formel Cr_5O_9, welche einen 5,84 pC. betragenden Sauerstoffverlust verlangen würde. Man kann sie auch als eine Verbinduug von 2 Aeq. Chromoxyd und 1 Aeq. Chromsäure betrachten. Das krystallisirte magnetische Oxyd ist, einmal gebildet, sehr beständig, in Form von Krystallen wird es selbst durch anhaltendes Glühen nur schwer, unter Beibehaltung seiner Form, in grünes Oxyd verwandelt. Giebt ein schwarzes Pulver, unlöslich in Salz-, Salpetersäure, Königswasser, auch in einem Gemisch von Flufssäure und Salpetersäure, durch kochende fixe Alkalien nur langsam, durch schmelzende leicht in Chromoxyd und Chromsäure zerlegbar. Spec. Gew. bei $10^0 = 4$. Unter dem Mikroscop zeigt es Säulen mit rhombischer Basis. — Geuther theilt auch zwei Reactionen des violetten Chromchlorids mit. Wird letzteres mit trockener Chromsäure erhitzt, so verwandelt es sich unter Verflüchtigung von Acichlorid in Chromoxyd. Beim Eintragen von violettem Chromchlorid in schmelzendes saures chroms. Kali wird ersteres in beträchtlicher Menge aufgenommen, in der erkalteten Masse findet sich das chroms. Chlorkalium $3(KO, 2CrO_3) + Cr_2Cl_3 = Cr_2O_3 + [CrCl_3, 2CrO_3 + 3(KO, CrO_3)]$.

Die so vielfach widersprechenden Angaben über die Hydrate des Chromoxyds, seine Verbindungen und ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien haben M. Siewert (2) veranlafst, alle bisherigen Untersuchungen

(1) Es ist Geuther nicht gelungen, nach Bunsen (vgl. Pogg. Ann. XLI, 619) aus einer chromchloridhaltigen Chromchlorürlösung durch den electrischen Strom Chromoxydoxydul zu erhalten. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 244.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

noch einmal durchzuarbeiten, um endlich bezüglich der beregten Fragen zu entscheidenden Resultaten zu gelangen. — Lefort (1) war der Erste, der den Grund der verschiedenen Farbe der Chromoxydhydrate ausfindig zu machen suchte, obgleich schon vor ihm Löwel neben dem grünen und blauen Hydrate das violettrothe beschrieben hatte, erhalten durch Digestion des aus Chromalaunlösung mittelst Ammoniak gefällten Niederschlages mit concentrirtem Ammoniak. Lefort stellte alle nach den bisherigen Methoden gewonnenen Hydrate dar, bestätigte theilweise die früheren Erfahrungen, hielt alle die verschieden gefärbten Hydrate für reine Hydrate mit verschiedenem Wassergehalte, und war der Ansicht, die violette Modification sei der Normalzustand aller Chromoxydverbindungen. Fremy (2) hob später hervor, dafs die Verschiedenheit dieser Verbindungen nicht auf einem abweichenden Wassergehalt der Hydrate beruhen könne, und er führte sie auf die Existenz eines Metachromoxyds zurück, dessen Vorhandensein Er auf das Verhalten des gewöhnlichen Chromoxyds gegen Ammoniak stützte, welches erstere durch den Einflufs des Ammoniaks bei Gegenwart von Amnoniaksalzen erst in die neue Modification übergehen müsse, ehe es sich in Ammoniak lösen könne; den Hauptunterschied der beiden Modificationen fand Fremy in der Löslichkeit des Metachromoxyds in Essigsäure, Ammoniak und verdünnten caustischen Alkalien. Nach Siewert bedarf es zur Erklärung der Erscheinung, dafs sich Chromoxydhydrat einmal in Ammoniak löst, ein anderesmal nicht, der Annahme eines Metachromoxyds nicht; Chromoxydhydrat ist nach Ihm überhaupt nie in Ammoniak löslich, wenn es nicht vorher mit Ammoniak oder caustischen Alkalien eine wirkliche chemische Verbindung eingehen konnte, welche sich dann mit dem Alkalisalze zu einem,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 310. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 162; vgl. übrigens auch Mitscherlich's Lehrb. d. Chem., 4. Aufl. (1847), II, 750, über die Annahme verschiedener Modificationen des Chromoxyds.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

in dem entsprechenden Lösungsmittel löslichen Doppelsalze vereinigt. Frisch gefälltes, wie auch vollkommen ausgewaschenes und unter der Luftpumpe getrocknetes Hydrat, werden bei längerer Digestion mit Ammoniak in Chromylammoniumoxyd übergeführt, welches als solches nicht löslich in Ammoniak, darin löslich wird, wenn ihm Gelegenheit gegeben wird, mit einem Ammoniaksalze eine Doppelverbindung einzugehen. Die violette Modification des Chromoxydhydrats, die Löwel gefunden zu haben glaubte, ist somit nach Siewert eine chemische Verbindung von Chromoxyd, Ammoniak, Wasser und Ammoniaksalz. Auch die grüne und die hellblaue s. g. Modification sind keine constant zusammengesetzte Verbindungen, nur der hellblaue, in der Kälte, oder durch Kochen mit Ammoniak aus einer verdünnten Chromoxydlösung erhaltene Niederschlag ist reines Hydrat, im ausgewaschenen und getrockneten Zustande $Cr_2O_3 + 7HO$; der grüne Niederschlag, wie man ihn aus der Lösung des Chromoxyds in fixen Alkalien durch freiwillige Abscheidung, durch theilweise Neutralisation des Lösungsmittels durch Säure, oder durch Kochen der Lösung erhält, ist kein reines Hydrat, sondern eine Verbindung des Chromoxyds mit Kali oder Natron. Mit den letzteren Basen verbindet sich das Chromoxyd viel leichter wie mit Ammoniak, denn beim Fällen von Chromoxyd aus einer alkalihaltenden, vorher auch mit Säuren gekochten Lösung durch Ammoniak, erhält man immer eine alkalihaltende grüne Verbindung, der selbst durch anhaltendes Waschen die letzte Spur Alkali nicht entzogen werden kann, so dafs man nach dem Glühen stets zu viel Chromoxyd erhält. Siewert theilt hier noch eine andere, bei Chromoxydbestimmungen beobachtete Erscheinung mit. Werden nämlich bei der Reduction von Chromsäure mehr als ein paar Tropfen Alkohol zugesetzt, so gelingt es nun, selbst nach dem anhaltendsten Kochen mit Ammoniak, nicht das Chromoxyd abzuscheiden. Der Grund dieses Verhaltens liegt in der Fähigkeit der Essigsäure, die Ab-

Sauerstoff-verbindungen des Chroms.

scheidung des gebildeten Chromoxyds selbst beim Kochen vollständig zu verhindern; eine saure Lösung von essigs. Chromoxyd kann mit überschüssigem Ammoniak zur Syrupconsistenz eingedampft werden, ohne daſs sich Chromoxydhydrat abscheidet. Das beim Erkalten, oft auch schon in der Hitze sich aussondernde hellgrüne Pulver zersetzt sich zu einer in Wasser völlig löslichen, salzartigen Verbindung; will man aus der essigs. Lösung das Chromoxyd mit Ammoniak fällen, so muſs man vor dem Erhitzen noch Alkohol zusetzen. So leicht das Chromoxyd bei Gegenwart von Essigsäure und essigs. Ammoniak in die neue Verbindung übergeführt wird, so schwierig gelingt es oft bei der Lösung des Oxydes in anderen Säuren.

Siewert ist es nicht gelungen, die von Fremy beschriebenen krystallisirten Amidochromverbindungen darzustellen. Er hat daher seine Aufmerksamkeit hauptsächlich der amorphen rothvioletten Verbindung zugewendet und suchte die Bedingungen ihrer Bildung und Gewinnung kennen zu lernen. Gieſst man Chromchlorid unter beständigem Umrühren in überschüssiges Ammoniak, so erhält man fast nur hellblaues Hydrat; wird der Niederschlag aber mit der noch viel überschüssiges Ammoniak haltenden Flüssigkeit zur feineren Zertheilung häufig umgeschüttelt und 24 Stunden lang in verschlossenen Kolben stehen gelassen, so ist dann die hellblaue Farbe desselben in eine dunkelblaue übergegangen. Siewert filtrirte nun einen Theil des Niederschlags (*A*) von der schwach rosagefärbten Flüssigkeit ab, preſste ihn zwischen Flieſspapier und trocknete ihn unter der Luftpumpe, den andern lieſs Er nochmals unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen, filtrirte hierauf den ganzen Niederschlag ab, von dem ein Theil (*B*) wieder ausgepreſst und getrocknet, das Uebrige in Salzsäure gelöst und die erhaltene purpurrothe Lösung wieder in die ammoniakalische Flüssigkeit gegossen wurde. Es trat sogleich bedeutende Lösung ein, der Theil des Chromoxyds, der noch nicht gelöst wurde, schied sich

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

sogleich mit dunkelblauer Farbe aus und hatte nach 24 Stunden eine violette Farbe und gallertartige Beschaffenheit angenommen. Ein Theil des abfiltrirten Niederschlags wurde 24 Stunden lang mit concentrirtem Ammoniak digerirt, wobei keine bedeutende Lösung eintrat, abfiltrirt und unter der Luftpumpe getrocknet (*C*); der andere Theil wurde in Salzsäure gelöst und die rothe saure Lösung in die rothe ammoniakalische filtrirt, wobei kein Niederschlag mehr entstand. Die Niederschläge *A*, *B* u. *C* stellten nach dem Trocknen dunkelgrüne, harte, spröde Massen dar, welche ein grünes Pulver lieferten, sie waren indessen nicht mehr die ursprünglichen chemischen Verbindungen, sondern nur deren Zersetzungsproducte, die aber analysirt wurden, da es nur galt, nachzuweisen, dafs Ammoniak von Chromoxyd chemisch gebunden werden könne und dafs hierauf die Farbenveränderung beruhe. Da keine besondere Sorgfalt auf das Auspressen der Niederschläge verwendet worden war, so ist es auch nicht entschieden, ob der ganze Chlorammoniumgehalt wirklich in chemischer Verbindung, oder theilweise nur mechanisch in dem ursprünglichen Niederschlag enthalten war. *A* ergab die Zusammensetzung $4 Cr_2O_3 + NH_3 + 3 NH_4Cl + 24 HO$; $B = 2 Cr_2O_3 + NH_3 + 4 NH_4Cl + 6 HO$; $C = 2 Cr_2O_3 + NH_3 + 2 NH_4Cl + 6 HO$. — Die rothe ammoniakalische Lösung, aus welcher diese drei Niederschläge abfiltrirt worden waren, ergab beim freiwilligen Verdunsten einen, nicht wie Fremy angiebt violetten, sondern dunkelblauen, etwas violett scheinenden Rückstand (*D*); beim Fällen mit Alkohol einen Niederschlag (*E*), der feucht grau, ausgeprefst rothviolett war; aus der dann abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit ein pulveriger Niederschlag (*F*) aus, der, weil dichter als *E*, etwas intensiver gefärbt ist. Nach dem Trocknen ist *D* fast rein grau, *E* röthlichgrau, *F* bleibt rothviolett. Bei dem Trocknen verlieren diese Verbindungen einen Theil ihres Ammoniakgehaltes, die aus ihren Analysen abgeleiteten Formeln drücken daher nur Zer-

setzungsproducte aus: $D = 7 Cr_2O_3 + 3 NH_3 + 2 NH_4Cl + 38 HO$ (Fremy hatte die Formel $Cr_2O_3 + NH_3 + 12 HO$ gegeben); $E = 3 Cr_2O_3 + 2 NH_3 + 2 NH_4Cl + 10 HO$; $F = 6 Cr_2O_3 + 5 NH_3 + 4 NH_4Cl + 26 HO$. Die Analysen der aus einer frisch dargestellten ammoniakalischen Chromoxydlösung mit Alkohol gefällten Niederschläge E und *F* ergaben das Resultat, dafs das relative Verhältnifs von Chromoxyd, Ammoniak und Chlor in den beiden feuchten Niederschlägen dasselbe ist. *D*, *E* und *F* sind frisch dargestellt nicht krystallinisch, sondern erscheinen unter dem Mikroscop als ein gleichartiges Conglomerat weifser, durchsichtiger Kügelchen. *D* ist als ein Zersetzungsproduct der wahren Verbindungen *E* und *F*, nicht mehr in Wasser und Ammoniak löslich; *E* und *F* lösen sich dagegen vor dem Trocknen mit rother Farbe in Wasser, verdünntem wie concentrirtem Ammoniak auf. Die Verbindung *F* und *D* mit reinem Wasser, wie *E* und *F* mit concentrirtem Ammoniak ausgewaschen, ergaben rein hellblaue, von Ammoniak und Chlor völlig freie Chromoxydhydrate ($Cr_2O_3 + 7 HO$), welche nach dem Glühen die gleichen Mengen Chromoxyd lieferten. Die aus den Ammoniumverbindungen erhaltenen Hydrate waren völlig frei von fixem Alkali und über Schwefelsäure getrocknet worden, da das bis zum constanten Gewicht im Vacuum getrocknete Hydrat nur 4 At. HO enthält. Das Chlorammonium befindet sich in der löslichen Verbindung als wesentlicher Bestandtheil, denn einmal bildet sich dieselbe nur bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen und aufserdem giebt die wässerige Lösung mit salpeters. Silberoxyd erst beim Kochen oder längerem Stehenlassen einen Niederschlag. Siewert betrachtet die lösliche Verbindung als eine Doppelverbindung von Trichromylammoniumchlorid + Ammoniumchlorid. Bezüglich der von Siewert mitgetheilten Betrachtungen über diese Verbindung, wie auch über die Bildung derselben aus dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Chromoxydhydrat entstehenden Chromylammoniumoxyd-

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

hydrat, wie bezüglich der Versuche, die dem letzteren Körper entsprechende Kalium- und Natriumverbindung darzustellen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Siewert hat weiter die bei der Einwirkung von Ammoniak auf schwefels. wie salpeters. Chromoxyd entstehenden löslichen Verbindungen untersucht. Dieselben, obgleich sie wohl der löslichen Chlorverbindung analog zusammengesetzt sein werden, zeigten wechselnde Zusammensetzung, daraus erklärlich, daſs sie noch weniger beständig sind wie jene, denn schon die Fällung mit Alkohol genügt, um sie theilweise zu zersetzen. Es sind ebenfalls, wie die Analysen zeigen, nicht Modificationen des Chromoxydhydrates, sondern Verbindungen von Chromoxyd, Ammoniak und Ammoniaksalz, die durch Trocknen schon theilweise Zersetzung erleiden, beim vollständigen Auswaschen mit Wasser oder Ammoniak rein hellblaues Chromoxydhydrat liefern.

Siewert ist es nicht gelungen, das von Fremy beschriebene Metachromoxyd $Cr_2O_3 + 9HO$ zu erhalten. Nach Ihm bestand Fremy's Niederschlag nicht aus reinem Hydrat, sondern es waren noch Ammoniak und Ammoniaksalze darin enthalten. Daſs sich dieser Niederschlag in Essigsäure löste, rührt von der groſsen Neigung dieser Säure her, mit Chromoxyd und Ammoniak lösliche Doppelsalze zu bilden, die durch überschüssiges Ammoniak nicht weiter zerlegt werden. Der durch Auswaschen mit Wasser allen Ammoniaks und Ammoniaksalzes beraubte getrocknete Niederschlag löst sich nun nicht mehr in Essigsäure, wie auch nicht in verdünnten stärkeren Säuren. — Allen Hydratwassers beraubtes Chromoxyd, wie man es durch vorsichtiges Erhitzen im Luftbade erhalten soll, aber ohne es zu glühen und verglimmen zu lassen, welches noch löslich in Säuren sein soll, giebt es nach Siewert gar nicht. Gegen die Existenz des Metachromoxyds spricht schon die von Fremy angegebene Darstellungsweise desselben, da der

Sauerstoff-verbindungen des Chroms.

beim Eingiefsen einer violetten Chromoxydlösung in überschüssiges Ammoniak entstehende Niederschlag, wenn er Metachromoxyd wäre, sich sofort wieder in Ammoniak lösen müfste. Lefort gab an, dafs die von Ihm in dieser Weise erhaltene violette Modification bei 75° anfange Wasser zu verlieren, dafs aber bei 120° kein weiterer Verlust eintrete. Nach Siewert ist diese Angabe irrig und man kann so niemals eine constante Verbindung erhalten; auch Lefort hatte wie Fremy völlig den Gehalt an Ammoniak, schwefels. Kali und -Ammoniak übersehen. Lefort betrachtete auch den durch freiwilliges Verdunsten des Ammoniaks von der beim Eingiefsen von Chromalaun in Ammoniak entstehenden rothen Lösung erhaltenen Körper als die gleiche Modification, aber auch dieser Körper ist nach Siewert kein reines Hydrat. — Nur die hellblauen, durch Kochen irgend einer Chromoxydlösung mit Ammoniak erhaltenen Niederschläge sind nach Siewert reine Hydrate. Aus der Untersuchung der aus Chromchloridlösung bei Anwendung von fixem Alkali erhaltenen grünen Niederschläge ergab sich, dafs es kein grünes Hydrat von constanter Zusammensetzung giebt, und dafs die grüne Farbe auf einem Alkaligehalte beruht, und zwar ist das Alkali chemisch gebunden, denn es kann nach dem Trocknen der Verbindung, derselben durch kochendes Wasser nicht entzogen werden. Reines Chromoxydhydrat kann somit nur erhalten werden unter Anwendung einer durchaus alkalifreien Chromoxydlösung. Das reine hellblaue Hydrat zeigt über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $Cr_2O_3 + 7HO$; im Vacuum getrocknet enthält das Hydrat nur 4 At. Wasser; beide Verbindungen sind aufserordentlich hygroscopisch, welche Eigenschaft auch dem bei 200 bis 220° bei völligem Sauerstoffabschlufs erhaltenen, 1 At. haltenden Hydrat zukommt. Das beim Erhitzen von $Cr_2O_3 + 7HO$ bei Luftzutritt auf 200° und darüber erhaltene schwarze Product hat niemals eine constante Zusammensetzung; es

Sauerstoff-verbindungen des Chroms.

ist kein reines Chromhyperoxyd, wie Krüger (1) angegeben hat, sondern meist ein Gemenge von $Cr_2O_3 + HO$ mit Chromhyperoxyd, oder von Chromsäure mit Chromoxydhydrat, häufig noch mit wasserfreiem Oxyd gemengt. Siewert konnte bei diesem schwarzen Pulver niemals die Erscheinung des Verglimmens beobachten, welche Ihm nur das blaue Hydrat zeigte. Im Kohlensäurestrom reines Hydrat, $Cr_2O_3 + HO$, darzustellen, gelang Siewert nicht, wohl aber im Wasserstoffstrom; nach sechstägigem Trocknen in demselben bei 220° wurde aus dem Hydrat $Cr_2O_3 + 7HO$ ein blaues Pulver mit schwach grauem Schein, von der Formel $Cr_2O_3 + HO$ erhalten, welches das Verglimmungsphänomen beim Glühen zeigte; in kochender verdünnter Salzsäure war es unlöslich. Siewert erörtert schliefslich, dafs Chromoxyd beim Glühen an der Luft nur dann Sauerstoff aufnimmt, wenn es Alkali enthält, oder wenn es aus dem ersten Hydrate in wasserfreies Oxyd übergeht; reines wasserfreies Oxyd nahm bei einer Temperatur, bei welcher Chromsäure noch nicht zersetzt wird, 8 Stunden lang in einem trockenen Luftstrom erhitzt, keinen Sauerstoff auf.

Läfst man Chlorkalklösung auf Chromoxydhydrat oder violettes Chromchlorid einwirken, so bildet sich nach H. Schiff (2) in beiden Fällen braunes Chromoxyd, wobei jedoch die Flüssigkeit stets etwas Chromsäure enthält. Chromalaunlösung giebt mit alkalischem Chlornatron nur grünes Oxydhydrat. Zur einfachen und schnellen Darstellung des braunen Chromoxydes durch Zersetzung des salpeters. Chromoxyds empfiehlt Schiff, ein inniges Gemenge gleicher Theile sauren chroms. Kali's und krystallisirter Oxalsäure mit concentrirter Salpetersäure zum dicken Brei anzurühren, diesen in einem grofsen Porcellantiegel so lange unter dem Schmelzpunkt des gebildeten Salpeters zu erhitzen, als noch rothe Dämpfe entweichen, und dann

(1) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXV, 153. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 207.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

die sich leicht ablösende poröse Masse gepulvert mit kaltem Wasser zu digeriren. Aus der hierbei sich bildenden Lösung kann durch Ammoniak noch braunes Oxydhydrat gefällt werden. Das braune Oxyd wird durch sehr lang andauerndes Auswaschen mit Wasser in Chromsäure und Chromoxyd zerlegt, ein Umstand, der dafür spricht, das braune Oxyd als chroms. Chromoxyd und nicht als Chromhyperoxyd anzusprechen. Die den wirklichen Hyperoxyden zukommende Eigenschaft, Guajaktinctur zu bläuen, geht dem braunen Chromoxyd ab.

Elliot und Storer (1) haben gleichfalls Untersuchungen über das chroms. Chromoxyd, wie über diesem analoge Verbindungen veröffentlicht. Sie zeigten, dafs die braunen Niederschläge, welche man durch Fällung von Chromalaun mit neutralem chroms. Kali (es sind von letzterem 5 Aeq. nöthig, um in einer 1 Aeq. Chromalaun haltenden Lösung eine bleibende Fällung hervorzubringen), oder durch Zusatz des letzteren Salzes zu Chromalaunlösung erhalte, beim Auswaschen keine constanten Verbindungen liefern. Nach den Methoden von A. Vogel d. j. (2) und Schweitzer (3) erhielten Sie Körper, deren Zusammensetzung der Formel Cr_2O_3, CrO_3 entsprach; die Behandlung von Chromoxyd mit Chlorwasser lieferte dagegen Gemische von wechselnder Zusammensetzung. Erhitzt man, nach Krüger's (4) Vorschrift, Chromoxyd unter Luftzutritt bei 200-210°, so ist dabei die Oxydation immer sehr unvollständig und Wasser wie Salmiaklösung entziehen dem Producte Chromsäure, aus welchem Verhalten Elliot und Storer einen Grund entnehmen, die Verbindung als Cr_2O_3, CrO_3 und nicht wie Krüger als CrO_2 zu be-

(1) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, V, 192; Arch. Pharm. [2] CX, 221; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 539; Rép. chim. appliquée III, 390. — (2) Jahresber. f. 1859, 171. — (3) J. pr. Chem. XXXIX, 269. — (4) Berzelius' Jahresber. XXV, 153; L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 554.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

trachten; auch die durch Erhitzen von salpeters. Chromoxyd erhaltenen, niemals constante Zusammensetzung zeigenden Körper enthielten noch Chromsäure. Den von Rammelsberg (1) durch Mischen der Lösungen von Chromalaun mit chroms. Kali erhaltenen Niederschlag, wie den von Traube (2) durch Erhitzen von Chromsäure auf 250° dargestellten Körper erklären Elliot und Storer für Gemenge. — Elliot und Storer haben versucht, in dem Cr_2O_3, CrO_3 die Basis durch ein verwandtes Sesquioxyd zu ersetzen. Beim Zusatz von chroms. Kali zu Alaunlösung entsteht erst ein bleibender Niederschlag, wenn auf 1 Aeq. Alaun 5 Aeq. chroms. Kali kommen, derselbe hat die Zusammensetzung Al_2O_3, CrO_3 (3); die sich in analoger Weise bildende Eisenoxydverbindung hat die Formel Fe_2O_3, CrO_3 (4); eine Manganoxydverbindung ist früher schon von Fairrie (5) erhalten worden. — Bezüglich der von Elliot und Storer ausgesprochenen Ansicht, auch das Manganhyperoxyd als mangans. Manganoxyd zu betrachten vgl. S. 261.

Werden die chroms. Salze von Magnesia, Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer u. s. w. für sich oder unter Zusatz einer gewissen Menge von salpeters. Salz der gleichen Base geglüht, so wird dabei die Chromsäure vollständig zersetzt und es entstehen nach Persoz (6) bestimmte Verbindungen von Chromoxyd mit dem ursprünglich in dem chroms. Salze enthaltenen Metalloxyd oder einem Derivate desselben. Wird die geglühte gepulverte Masse wiederholt mit kochender Salzsäure behandelt, so bleibt die Verbindung ungelöst zurück. — Das *Chromoxyd-Kupferoxyd* Cr_2O_3, CuO ist schon früher von Persoz (7) durch Erhitzen von basisch-chroms. Kupferoxyd im Luftstrom er-

(1) Pogg. Ann. LXVIII, 274; L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 556. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 415, — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 351. — (4) Vgl. Berzelius' Jahresber. III, 121. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 351. — (6) Compt. rend. LIII, 69; Instit. 1861, 233; im Ausz. Rép. chim. pure III, 371. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1849, 283.

halten worden; es bildet ein sehr beständiges, intensiv schwarzes Pulver. Wird das basische Kupfersalz in einem bedeckten Tiegel erhitzt, so erhalte man nach dem Behandeln der Masse mit heifser Salzsäure ein metallglänzendes, krystallinisches *Chromoxyd-Kupferoxydul* von der Formel Cr_2O_3, Cu_2O; einige der dreiseitig tafelförmigen Krystalle zeigten unter dem Mikroscop einen rothen Reflex und sehr dünne Täfelchen erschienen bei durchfallendem Lichte grün. Bezüglich der technischen Anwendung der erhaltenen Verbindungen, welche Persoz bespricht, verweisen wir auf die Abhandlung.

Nach Nordenskiöld (1) bildet die auf gewöhnliche Art dargestellte Chromsäure rhombische Prismen (a : b : c (c die Hauptaxe) = 1 : 0,692 : 0,6285) mit Combinationen $\infty P . \infty \breve{P} \, ^1/_2 . \infty \bar{P} \infty . P . 3 P$.

H. Schiff (2) empfiehlt die Guajaktinctur als aufserordentlich empfindliches Reagenz auf Chromsäure. Von einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung, welche im Cubikcentimeter $^4/_{100000}$ Grm. Chromsäure enthält, giebt $^1/_{10}$ CC. in einem Porcellanschälchen zu wenigen Tropfen Guajaktinctur gesetzt (1 Th. Harz auf etwa 100 Th. 60procentigen Weingeist) sogleich eine intensive Bläuung. Wird die Lösung auf $^1/_{40}$ verdünnt, so dafs sie nun $^1/_{100000}$ Chromsäure oder 1 Mgrm. im Liter enthält, so tritt bei Schwefelsäureüberschufs (wodurch der Eintritt der Färbung begünstigt wird) immer noch eine deutliche, aber nach wenigen Secunden verschwindende Färbung ein. Bei einiger Uebung kann die Reaction mit $^1/_{10}$ CC. Flüssigkeit angestellt, also $^1/_{10000000}$ Chromsäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Mittelst dieser Reaction läfst sich die Löslichkeit vom chroms. Bleioxyd und chroms. Baryt in destillirtem Wasser nachweisen.

Schwefelchrom.

Beim längeren Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von chroms. Kali

(1) In der S. 184 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 208.

erhielt Phipson (1) einen braunen Niederschlag, welchen Er nach seinen Analysen für ein der Ueberchromsäure entsprechendes Schwefelchrom Cr_2S_7 erklärt. Die von demselben abfiltrirte Lösung lieferte auf Zusatz von verdünnter Salzsäure kein CrS_3, sondern schied eine neue Menge des Hypersulfids ab. Dies bildet getrocknet ein grünlichbraunes Pulver, aus welchem Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel aufnimmt; durch Säuren wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefel und Bildung eines Chromsalzes zersetzt; mit Natronlauge gekocht entstehen Chromoxyd, Zweifach-Schwefelnatrium und Schwefel scheidet sich ab. Auch Wasser und feuchte Luft bilden damit nach und nach unter Schwefelabscheidung Chromoxyd; beim Erhitzen giebt es schweflige Säure ab, unter Hinterlassung von braunem Chromhyperoxyd, welches bei weiterem Erhitzen zu grünem Chromoxyd verglimmt. Als Phipson in mit Natron gesättigtes wässeriges chroms. Kali Schwefelwasserstoff leitete (2), erhielt er einen Anfangs braunen, dann grünen Niederschlag $Cr_2O_3 + 8HO$.

Chromchlorid.

Brunner (3) hat ein Verfahren zur Darstellung von Chromchlorid mitgetheilt. 30 Th. zerriebenes saures chroms. Kali, 40 Th. Schwefel und 50 Th. wasserfreies kohlens. Natron werden in einem Tiegel eine Stunde lang mäſsig geglüht, die erkaltete Masse mit warmem Wasser ausgezogen, das sich aus der Lösung absetzende Schwefelchrom ausgewaschen, getrocknet, in eine böhmische Röhre gefüllt und bei kaum anfangender Glühhitze anhaltend trockenes Chlorgas hindurch geleitet, wobei Chlorschwefel abdestillirt, das Chlorid etwas zusammengebacken im Apparate bleibt. Die Masse wird mit einem Drahte aus der Röhre gezogen, zerrieben und noch einmal mit Chlor behandelt. Das er-

(1) Chem. News IV, 125; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 577. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 582. — (3) Dingl. pol. J. CLIX, 356; Rép. chim. appliquée 1861, 242.

haltene Chlorid mufs ein gleichförmiges, hellviolettes, krystallinisch-blätteriges Pulver darstellen und sich in Wasser nur wenig lösen. Löst sich dagegen merklich davon mit grüner Farbe, so mufs es nach dem Zerreiben nochmals mit Chlor behandelt werden. So dargestelltes Chlorid giebt nach Wöhler's (1) Methode mit Zink behandelt metallisches Chrom in kleinen, sehr deutlichen Krystallen.

Uran-Verbindungen.

B. Drenkmann (2) hat Untersuchungen über das Uran und einige neue Verbindungen desselben veröffentlicht, von welchen wir, bezüglich der einleitenden historischen Uebersicht des bisher über das Uran Bekannten auf die Abhandlung verweisend, hier nur das thatsächlich Neue kurz wiedergeben. — Rammelsberg (3) hatte die Existenz eines besonderen schwarzen Uranoxydoxyduls U_4O_5, wie es Péligot beschrieben, angezweifelt und die Verbindung U_3O_4 als die einzige, zwischen dem Oxydul und Oxyd stehende Oxydationsstufe des Urans betrachtet. Drenkmann's Versuche bestätigen Péligot's Angabe; Er erhielt beim starken Erhitzen von Uranoxyd im Luftstrom und Erkaltenlassen in demselben einen olivengrünen Rückstand von der Formel U_3O_4, welcher mit Salpetersäure befeuchtet, geglüht einen schwarzen Rückstand U_4O_5 lieferte. Es gelingt auch leicht, das aus dem Uranoxyd-Ammoniak erhaltene grüne Oxydoxydul in das schwarze U_4O_5 überzuführen, aber nur schwierig kann man das durch Glühen des salpeters. Uranoxyds erhaltene schwarze Oxydoxydul höher oxydiren; das schwarze Oxydoxydul kann man auch durch starkes Erhitzen des nach Wöhler's (4) Methode dargestellten Uranoxyduls erhalten. — Drenkmann fand die Angabe von Ebelmen (5), dafs das beim Kochen einer Lösung von kohlens. Uranoxyd-Ammoniak sich abschei-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 168. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 113. — (3) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 595. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLI, 345; L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 598. — (5) L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl., II, 616.

Uran-Verbindungen.

dende gelbe Pulver Uranoxydhydrat mit 2 pC. Ammoniak sei, bestätigt und fügt hinzu, dafs das Pulver beim langen Stehen unter einer den Zutritt der Luft nicht völlig abschliefsenden Glasglocke alles Ammoniak verliere und das Hydrat $U_2O_3 + 2HO$ zurücklasse. Dasselbe Hydrat erhielt Drenkmann durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von aus salpeters. Uranoxyd gewonnenem Oxydoxydul mit chlors. Kali und vollständigem Auskochen der Schmelze mit Wasser; das so erhaltene Hydrat schien bei 160° erhitzt 1 At. Wasser zu verlieren. — Péligot hatte die Existenz der von Berzelius beschriebenen sauren Salze des Uranoxyds bezweifelt und angenommen, sie hätten noch eine beträchtliche Menge der sauren Mutterlauge enthalten; die Versuche von Drenkmann sprechen ebenfalls gegen die Existenz saurer Salze des Uranoxyds. Er beobachtete nämlich, dafs das salpeters. Uranoxyd aus einer sauren salpeters. Lösung rascher und reichlicher in säulenartigen Krystallen erhalten werde, als aus einer neutralen Lösung, welche das Salz tafelförmig krystallisiren läfst. Die aus der sauren Lösung erhaltenen, durch Zerreiben und Auspressen gänzlich von der Mutterlauge (welche sie hartnäckig zurückhalten) befreiten Krystalle ergaben die Zusammensetzung $U_2O_3, NO_5 + 6HO$. Drenkmann versuchte auch die Darstellung eines schwefels. Salzes mit höherem Schwefelsäuregehalt, als ihn das Salz $U_2O_3, SO_3 + 3HO$ zeigt. Das durch Zersetzen des salpeters. Salzes mittelst Schwefelsäure krystallisirt erhaltene gewöhnliche schwefels. Salz wurde in wenig heifser concentrirter Schwefelsäure gelöst, wo dann beim Erkalten kugelförmige Krystallmassen erhalten wurden, die sich wieder als das gewöhnliche schwefels. Salz mit Schwefelsäure verunreinigt erwiesen. Als ein Gemisch von saurem schwefels. Kali und salpeters. Uranoxyd mit concentrirter Schwefelsäure mehrfach, bis zur völligen Vertreibung der Salpetersäure abgedampft und der Rückstand in heifser concentrirter Schwefelsäure gelöst wurde, krystallisirte beim Erkalten

gewöhnliche schwefels. Uranoxyd-Kali. Drenkmann schliefst aus diesen Versuchen, dafs die Bildung von sauren Salzen des Uranoxyds entweder nur sehr selten oder gar nicht statthabe, und dafs die von Ihm beschriebenen Salze als neutrales schwefels. und salpeters. Uranoxyd zu betrachten seien. — Drenkmann hat den schon bekannten Verbindungen, in welchen das Uranoxyd entschieden die Rolle einer Säure spielt, einige andere krystallinische zugefügt. Bei einem Versuche, krystallisirtes Uranoxyd durch Zusammenschmelzen von schwefels. Uranoxyd (überschüssige Schwefelsäure haltend) mit überschüssigem Chlornatrium darzustellen, erhielt Drenkmann nach dem völligen Auslaugen der erkalteten Schmelze in Wasser unlösliche, broncefarbene, dem Musivgold ähnliche glimmernde Blättchen, die sich unter dem Mikroscop als rhombische Tafeln erwiesen; sie hatten das spec. Gew. 6,912 und ihre Analyse ergab die Zusammensetzung $NaO, 3U_2O_3$. Die Blättchen verändern sich erst bei Weifsglühhitze, wobei sie ihre Form beibehalten, aber nun bei auffallendem Licht silbergrau, bei durchfallendem Lichte farblos erscheinen; das Uranoxyd ist bei der hohen Temperatur in schwarzes Oxydoxydul übergegangen. Bei Versuchen, das bekannte Salz $NaO, 2U_2O_3$ aus geschmolzenem Chlornatrium krystallisirt zu erhalten, resultirten gelbe sechsseitige Tafeln (vielleicht NaO, U_2O_3), gemengt mit gleichzeitig entstandenem Uranoxydul, von welchem sie nicht zu trennen waren. Drenkmann versuchte, das dem beschriebenen Natronsalz entsprechende Kalisalz durch Zusammenschmelzen von schwefels Uranoxyd (überschüssige Schwefelsäure haltend) mit Chlorkalium darzustellen. Die erkaltete Schmelze lieferte nach völligem Auslaugen ein gelbes, aus mikroscopischen rhombischen Prismen bestehendes Krystallpulver, welches beim längeren Erhitzen ziegelroth wurde. Es entsprach der Zusammensetzung $KO, 6U_2O_3 + 6HO$, und wurde beim Weifsglühen durch Uebergang des Uranoxyds in Oxydoxydul ebenfalls silbergrau. — Versuche, durch kräftige

Uran-Verbindungen.

Uran-Verbindungen.

Oxydationsmittel das Uranoxyd höher zu oxydiren, ergaben kein Resultat; Chlorgas veränderte das in concentrirter Kalilauge gelöste Uranoxyd-Kali gar nicht; ebenso verhielt sich chlorige Säure in Gasform gegen in Wasser suspendirtes Uranoxyd-Kali und Uranoxydhydrat, wie auch eine concentrirte Lösung von chloriger Säure in einem verschlossenen Gefäfse mit Uranoxyd-Kali in Berührung dies nicht veränderte; es ist also das s. g. Uranoxyd (oder Uransäure) U_2O_3 als die höchste Oxydationsstufe des Urans zu betrachten.

Bei Versuchen, Schwefeluran durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes oder weifsglühendes Uranoxydul, Uranoxydoxydul oder urans. Ammoniak zu erhalten, konnte H. Hermann (1) keine vollständige Schwefelung erzielen, Er erhielt immer nur ein Oxysulfuret von der Zusammensetzung $2\,US + UO$. Es ist dies eine dunkelbleigraue, beinahe schwarze Masse, die sich, mit Chlorgas in Berührung gebracht, unter Feuererscheinung zersetzt. Leitet man bei Glühhitze über gelbes Uranoxyd, Oxydoxydul oder Oxydul einen Strom getrockneten Kohlensäuregases und Schwefelkohlenstoffdampf, so tritt in den beiden ersteren Fällen eine Desoxydation zu Oxydul, in letzterem gar keine Veränderung ein. Auch beim Glühen von schwefels. Uranoxydul in Wasserstoffgas, beim Glühen eines Gemisches von Oxyduloxyd mit Schwefelblumen und Salmiak, beim Erhitzen von schwefels. Uranoxydul mit Fünffach-Schwefelkalium bei 200°, wie endlich beim Erhitzen eines Gemenges von urans. Natron mit dem gleichen Gewicht Salmiak und Schwefelblumen, wurde niemals Schwefeluran, sondern stets Uranoxydul, und zwar im letzteren Falle in kleinen Krystallen erhalten. Dagegen geht beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas über frisch bereitetes Uranchlorür bei mäfsiger Rothgluth und

(1) Ueber einige Uranverbindungen. (Inauguraldissertation.) Göttingen 1861.

Uran-Verbindungen.

so lange noch Salzsäuregas entweicht eine vollständige Zersetzung schnell und ohne Feuererscheinung vor sich und man erhält ein dunkelbleigraues, beinahe schwarzes amorphes Pulver von Schwefeluran US, das, wie auch das Oxysulfuret, beim Reiben einen grauen metallischen Strich giebt. Wird bei Darstellung des Schwefelurans Weifsglühhitze angewendet, oder auch das amorphe Pulver unter einer Decke von Borax einer starken Weifsglühhitze ausgesetzt, so erhält man das Schwefeluran in deutlichen Krystallflitterchen, die vierseitige Säulen zu sein scheinen. Wird das Schwefeluran zerrieben, so bemerkt man Schwefelwasserstoffgeruch. An feuchter Luft wird es äufserst langsam unter Schwefelwasserstoffentwickelung zu basisch-schwefels. Salz; an der Luft erhitzt verwandelt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in Oxydoxydul. Verdünnte Salzsäure ist sogar in der Wärme ohne Wirkung, in concentrirter löst sich das Schwefeluran wie das Oxysulfuret leicht auf; Salpetersäure oxydirt es zu schwefels. Uranoxyd; Chlor zersetzt es heftig, aber ohne Feuererscheinung. Zur Darstellung des Schwefelurans auf nassem Wege hat Hermann eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Uranoxyd mit Schwefelwasserstoff gesättigt; der unter völligem Luftabschlufs abfiltrirte, braunschwarze Niederschlag erwies sich nach dem Trocknen als Uranoxydoxydul. Beim Fällen neutraler Lösungen von salpeters. Uranoxyd und Uranchlorür mit überschüssigem Schwefelammonium konnte nur das dem Oxydul entsprechende Schwefeluran US erhalten werden. Wenn man unter bestimmten Verhältnissen Uranoxydlösungen mit Schwefelammonium oder mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff mischt, kann man einen schwarzen, einen braunen, einen schmutziggelben und einen blutrothen Niederschlag erhalten. Letzteren, den Patera beschrieben hat, bekommt man immer, wenn man eine Lösung von Uranoxyd mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff einleitet; beim Versetzen von neutralen

Uran-Verbindungen.

Uranoxydlösungen mit überschüssigem gelbem Schwefelammonium ist der Niederschlag dunkelbraun bis schwarz; sättigt man eine neutrale Lösung von salpeters. Uranoxyd mit Schwefelwasserstoff und setzt dann Ammoniak zu, so ist der Niederschlag schmutziggelb und nimmt nach längerem Stehen die Farbe des gelben Uranoxyds an. — Wird krystallisirtes Uranoxydul mit dem sechsfachen Gewicht Stärke gemischt, geglüht, das Pulver noch warm in eine Porcellanröhre gegeben und unter Erhitzen derselben Bromdämpfe (1) hindurchgeleitet, so erhält man eine braune pulverige Masse, die an den Stellen, wo das Rohr am stärksten erhitzt war, ein krystallinisches Gefüge zeigt. Es ist dies *Uranbromür* UBr, welches an der Luft Nebel ausstöfst, schnell zu einer dunkel-smaragdgrünen Flüssigkeit zerfliefst, in Wasser geworfen sich unter Zischen auflöst; aus der Lösung fällt Ammoniak braunschwarzes Uranoxydulhydrat. Gleichzeitig mit dem Bromür scheint auch ein gelbes Oxybromid zu entstehen. Läfst man Joddämpfe über ein Gemenge von Uranoxydul und Kohle streichen, so findet durchaus keine Einwirkung statt. Bei Behandlung von Uranoxydul oder Uranoxydoxydul mit wässeriger Flufssäure bildet ersteres sehr langsam, letzteres rasch eine grüne Lösung und es scheidet sich gleichzeitig ein grünes Pulver ab, *Uranfluorid* U_2Fl_3. — Bei Versuchen, metallisches Uran durch Ueberleiten des Dampfes von Uranchlorür über glühendes Aluminium, wie durch Schmelzen von Uranchlorid, Kochsalz und Zink darzustellen, wurde im ersteren Falle gar keine Einwirkung beobachtet, im letzteren nur Uranoxydul erhalten.

Mangan. Manganoxydoxydul.

Manganoxydoxydul lieferte beim Schmelzen mit Borax Nordenskiöld (2) Krystalle von der Form des Hausmannits. Vgl. über die Bildung solcher Krystalle auch S. 7 ff.

(1) Um einen constanten Strom von Bromdämpfen zu erhalten, leitet man zunächst trockenes Kohlensäuregas in den Kolben, welcher das Brom enthält, und läfst das resultirende Gasgemisch, nachdem es getrocknet, in die Röhre eintreten. — (2) In der S. 184 angef. Abhandl.

Mangan-hyperoxyd.

Elliot und Storer (1) glauben, daſs das Manganhyperoxyd aus Gründen der Analogie mit dem chroms. Chromoxyd als mangans. Manganoxyd betrachtet werden müsse. Durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes kohlens. Manganoxydul erhaltenes Manganhyperoxyd wurde durch Chlornatrium oder Aetzkali, selbst beim Erhitzen auf 180°, im verschlossenen Rohre zwar nicht zersetzt, dagegen beobachtete Mitscherlich (2) beim Schmelzen von Braunstein mit Kali unter Luftabschluſs die Bildung von grünem mangans. Kali, was Beketoff (3) bestätigte. Der scheinbare Widerspruch dieser Resultate mit den schon früher von Chevillot und Edwards bei starkem Erhitzen eines Gemisches von Manganhyperoxyd und Kali erhaltenen, ist von Elliot und Storer aufgeklärt worden, indem Sie nachwiesen, daſs das bereits gebildete mangans. Salz im Stickstoffstrom weit unter der Rothglühhitze wieder zersetzt werde; dagegen scheint bei niederer Temperatur (180°) auch im Stickstoffstrom sich mangans. Salz bilden zu können.

Mangansäure.

Gentele (4) erhielt krystallisirtes mangans. Natron $NaO, MnO_3 + 10HO$ in fast farblosen, glaubersalzähnlichen Krystallen, welche sich beim Auflösen in Wasser etwas zersetzten und eine grüne Lösung lieferten, als Er gleiche Theile gepulverten Braunsteins und salpeters. Natrons in der Muffel eines Steingutofens einer 16 Stunden andauernden, bis zum hellen Rothglühen sich steigernden Erhitzung aussetzte, die gepulverte schwarze Schmelze mit Wasser aufkochte und das Filtrat in die Kälte stellte.

Durch Glühen von Braunstein mit salpeters. Natron ohne Luftzutritt entsteht nach Wöhler (5) keine Spur von mangans. Natron. Der Grund hiervon ist offenbar

(1) In der S. 251 angef. Abhandl. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 636. — (3) Jahresber. f. 1859, 179. — (4) J. pr. Chem. LXXXII, 58; Rép. chim. pure III, 370; im Ausz. J. pharm. [3] XXXIX, 473. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 375.

die zu leichte Zersetzbarkeit des salpeters. Natrons, welche schon erfolgt, ehe noch der zur Bildung der Mangansäure erforderliche Temperaturgrad erreicht ist. Die Zersetzung ist so vollständig, dafs man dies Verhalten zur Bereitung von reinem Natronhydrat anwenden kann.

Uebermangansäure.

Durch die Einwirkung von übermangans. Kali auf Jod und Jodwasserstoffsäure entsteht nach einer früheren Angabe von Péan de Saint-Gilles (1) Jodsäure. Die Reaction verläuft nach Weltzien (2) gemäfs folgender Gleichung : $KJ + 2(KO, Mn_2O_7) + 6HO = KO, JO_5 + 2(KO, HO) + 4(MnO_2, HO)$. Das erhaltene jods. Kali ist so rein, dafs man diese Methode zur Darstellung desselben anwenden kann.

Arsen.

J. Cooke (3) hält die nach Elsner's (4) Verfahren, oder durch Sublimation von Arsen in einer Wasserstoffatmosphäre, wie auch die durch Glühen von wenig Arsenwasserstoff im Wasserstoffstrom erhaltenen Krystalle für reguläre Octaëder. Das durch Glühen von Antimonwasserstoff in einem Wasserstoffstrom erhaltene Metall krystallisirt nach J. Cooke in Formen $O . \infty O$.

F. Kessler (5) hatte im Jahre 1855 mit Hülfe der von Ihm beschriebenen volumetrischen Methode (6) das Atomgewicht des Arsens zu 75,08 und 75,24 gefunden. Bei einer Revision seiner damals vorgenommenen Berechnungen hat Er jetzt (7) einen Fehler gefunden, nach dessen Correction sich die erstere Zahl auf 75,15 erhöht, also nur noch um 0,09 von der zweiten abweicht. — Kessler hat auch, um die Gröfse des Fehlers zu ermitteln, der bei seiner Methode, durch die allmälige Anziehung von Sauerstoff seitens einer alkalischen Lösung von arseniger Säure

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 583. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 349. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXI, 91; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 479 — (4) J. pr. Chem. XXII, 344. — (5) Jahresber. f. 1855, 382. — (6) Jahresber. f. 1855, 765. — (7) Pogg. Ann. CXIII, 140; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 4.

entstehen könne, Versuche mitgetheilt, aus welchen sich ergiebt, dafs bei rascher und sorgfältiger Arbeit die Oxydation der arsenigen Säure durch den atmosphärischen Sauerstoff zu gering ist, um auf die Richtigkeit der Resultate einen Einflufs auszuüben (1). Er hat dabei auch die Beobachtung gemacht, dafs die Oxydation der arsenigen Säure in alkalischer Lösung bedeutend befördert wird, wenn gleichzeitig eine Oxydation derselben durch Chromsäure erfolgt; je verdünnter die Lösung, und in Folge dessen je länger die Oxydation durch Chromsäure dauert, desto mehr arsenige Säure wird durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt.

Arsenige Säure.

Nordenskiöld (2) erhielt die arsenige Säure aus einer mit derselben übersättigten warmen Kalilösung beim Abkühlen und langsamen Verdunsten in sechsseitigen, optisch-zweiaxigen Tafeln, $0P$, ∞P, $\infty \breve{P} \infty$; a : b : c (ungefähr) = 1 : 0,5776 : x.

Bacaloglo (3) hat Versuche angestellt über den Einflufs einiger Mineralsäuren auf die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser. Zunächst wurde die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser bestimmt. Eine kalt gesättigte, mit überschüssiger arseniger Säure versetzte Lösung 10 Monate lang bei 10-20° erhalten, enthielt 1,2 pC. AsO_3; heifs gesättigte Lösungen enthielten einige Tage nach der Sättigung 2,25 bis 2,5 pC. AsO_3; in einer Lösung, die Spuren von Salzsäure enthielt, waren 3,8 pC. AsO_3. Eine heifs gesättigte Lösung porcellanartiger arseniger Säure enthielt 4 Tage nach dem Sättigen, bei 24°, 2,4 pC. AsO_3; nach 82 Tagen, bei 14°, 1,5 pC. AsO_3; nach 4 Monaten, bei 12°, 1,3 pC. AsO_3. Weiter wurde die Löslichkeit der AsO_3 in einer Arsensäurelösung bestimmt und es ergab sich aus den betreffenden Versuchen, dafs der Einflufs der Arsen-

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 184. — (2) In der S. 184 angef. Abhandl. — (3) J. pr. Chem. LXXXIII, 111; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 106.

säure auf die Löslichkeit der AsO_3, welcher bei einer höheren Temperatur und kurz nach dem Sättigen nicht unbedeutend ist, nach längerer Zeit und namentlich durch Erniedrigung der Temperatur eine Abnahme erleidet, welche dahin wirkt, dafs die von verschieden concentrirten Arsensäurelösungen aufgenommenen Mengen arseniger Säure sich ausgleichen. Auch andere nicht oxydirend wirkende Säuren, wie z. B. Phosphorsäure und Schwefelsäure, erhöhen die Löslichkeit der AsO_3 in Wasser.

Schwefelarsen.

Es ist bekannt, dafs, während das Schwefelarsen (AsS_3) durch kochende Salzsäure kaum angegriffen wird, Schwefelantimon (SbS_3) sich in derselben unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auflöst. Sind die beiden Schwefelmetalle aus einer Lösung gleichzeitig niedergeschlagen worden, so wird indessen nach F. Field's (1) Versuchen die Löslichkeit des Schwefelantimons durch die Anwesenheit des Schwefelarsens bedeutend verringert. Von den aus einer Lösung von 5 Grain arseniger Säure und 5 Grain Schwefelantimon durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagenen Schwefelmetallen löste Salzsäure beim Kochen (1 Th. der concentrirten Säure mit 3 Th. Wasser, in welchem Gemenge SbS_3 allein sich noch vollkommen löst) kaum 0,8 Grains des Schwefelantimons auf; das Verhalten des Schwefelarsens gegen Salzsäure wird durch die Anwesenheit des Schwefelantimons nicht verändert. Beim einstündigen Kochen der aus einer gleichen Lösung erhaltenen Schwefelmetalle mit concentrirter Salzsäure unter steter Ersetzung der verdampfenden Säure, verflüchtigte sich bedeutend mehr Arsen in Form von Chlorid als Antimon (dessen Schwefelverbindung dabei auch nur theilweise zersetzt wurde); Schwefelarsen allein in gleicher Weise behandelt verlor dabei fast die Hälfte seines Arsengehaltes. Das Schwefelarsen wird selbst durch reines Wasser, be-

(1) Chem. News III, 114.

sonders beim Erhitzen, allmälig unter Schwefelwasserstoffentwickelung in arsenige Säure übergeführt. Was die unter den genannten Verhältnissen so stark verringerte Löslichkeit des Schwefelantimons betrifft, so hält es Field für denkbar, daſs dabei, wie auch beim Behandeln der einzeln niedergeschlagenen und darauf gemischten und mit Salzsäure behandelten Schwefelmetalle, das Schwefelarsen dem Schwefelantimon gegenüber die Rolle einer Säure spiele, indem sich ein in Salzsäure unlösliches Sulfarseniat oder Sulfarsenid des Schwefelantimons bilde.

Antimon.

F. Kessler (1) hat seine früher mitgetheilten Bestimmungen des Atomgewichts des Antimons einer Revision unterworfen und nach Erörterung der bei seinen damaligen Bestimmungen möglichen Fehlerquellen giebt Er nun mehrere Versuchsreihen neuer Bestimmungen, die theils mit Hülfe seiner früher beschriebenen, theils neuen Methoden ausgeführt wurden. — Bei der Oxydation von Antimonoxyd, welches im Kohlensäurestrom sublimirt war, durch chlors. Kali und Salzsäure und Bestimmung der Reaction durch eine titrirte Lösung von saurem chroms. Kali erhielt Er im Mittel die Zahl 122,16 für das Atomgewicht des Antimons; die Bestimmung des Chlors im Chlorantimon $SbCl_3$ ergab die Mittelzahl 122,37. Bei einer dritten Versuchsreihe wurde Antimonmetall (2) durch Salzsäure und chlors. Kali gelöst, ein Ueberschuſs von Zinnchlorür, welcher alles Chlorantimon $SbCl_5$ in $SbCl_3$ überführt (3), zugefügt, der bleibende

(1) Pogg. Ann. CXIII, 145; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 4; Chem. Centr.. 1862, 486. — (2) Das Metall war im höchst reinen Zustande durch starkes Glühen des durch Eingieſsen einer Lösung von weins. Antimonoxyd-Ammoniak in überschüssiges caustisches Ammoniak erhaltenen Niederschlags dargestellt worden. — (3) Nach den Versuchen von Kessler werden concentrirte saure Lösungen von Arsensäure oder arseniger Säure durch Zinnchlorür in der Wärme zu Metall, unter gleichzeitigem Auftreten von Arsenwasserstoff reducirt. Antimonsäure reducirt sich unter gleichen Bedingungen zu Antimonoxyd; dieses aber wird in concentrirter salzs. Lösung auch beim Kochen von überschüssigem Zinnchlorür nicht verändert. Vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 82; Jahresber. f. 1855, 764, 765.

Ueberschufs desselben durch eine salzs. Lösung von Quecksilberchlorid, welche das Chlorantimon $SbCl_3$ nicht verändert, in Zinnchlorid verwandelt, vom abgeschiedenen Quecksilberchlorür abfiltrirt, und endlich das Chlorantimon $SbCl_3$ durch eine gewogene Menge von chlors. Kali und eine titrirte Lösung von saurem chroms. Kali in $SbCl_5$ übergeführt; die Versuche ergaben im Mittel die Zahl 122,34. Obgleich die Resultate Kessler's sehr nahe mit denen von Dexter (1) übereinstimmen, so zweifelt Er doch daran, ob die erhaltenen Zahlen das wahre Atomgewicht des Antimons ausdrückten.

Antimons. Kali.

Zur Darstellung von antimons. Kali empfiehlt Brunner (2) folgendes Verfahren. In einen glühenden Tiegel trägt man nach und nach ein Gemisch aus gleichen Theilen Brechweinstein und Salpeter, glüht nach dem Verbrennen der Masse noch $^1/_4$ Stunde bei mäfsiger Hitze, nimmt den Tiegel aus dem Feuer, zieht nach hinlänglichem Erkalten die Masse mit warmem Wasser aus, giefst von dem sich abscheidenden schweren weifsen Pulver ab, concentrirt die Flüssigkeit durch Eindampfen, wo sich dann nach 2 Tagen eine teigartige Masse abscheidet, die mit dem schweren Pulver vereinigt auf Fliefspapier getrocknet wird. 100 Th. Brechweinstein liefern etwa 36 Th. antimons. Kali.

Tellurs. Kali.

Handl (3) hat die Krystalle des tellurs. Kali's gemessen und sie isomorph mit dem schwefels. Kali gefunden. Sie hatten einen rhombisch-prismatischen Habitus und liefsen die Combinationen $\infty \breve{P} 2 . P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty$ erkennen; $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2 = 69^0 11'$, $P : \infty \breve{P} \infty = 123^0 42'$, P : P in den Endkanten = $112^0 36'$ u. $132^0 16'$.

Wismuth.

Bezüglich der von F. Field mitgetheilten Untersuchung über die allgemeine Verbreitung von Wismuth in den Kupfermineralien vgl. den Bericht über Mineralogie.

(1) Jahresber. f. 1857, 209. — (2) Dingl. pol. J. CLIX, 356; Rép. chim. appliquée 1861, 248. — (3) Wien. Acad. Ber XLIII, 117.

Um das Wismuth von Arsen zu reinigen, soll man es nach C. St. Pierre (1) mit 2,5 bis 5 pC. Zink eine Stunde lang stark glühen und damit sich das Zink während der Operation nicht oxydirt, ein Stück Kohle in den Tiegel legen. Nach beendigter Operation enthalte das Wismuth weder Arsen noch Zink.

Wismuthverbindungen.

Beim Schmelzen von Wismuthoxyd mit Kalihydrat erhielt Nordenskiöld (2) ersteres in rhombischen Prismen ∞P mit $0P$ und $^3/_4 \breve{P}\infty . ^3/_2 \breve{P}\infty . 3 \breve{P}\infty$; $a : b : c = 1 : 0,8165 : 1,0640$.

H. Schiff (3) hat Untersuchungen über die Oxyde des Wismuths bekannt gemacht. Für das Schneider'sche Verfahren zur Darstellung des Wismuthoxyduls giebt Er folgende einfachere Methode. Die vereinigten Lösungen gleicher Aequivalente Wismuthchlorid und Zinnchlorür giefst man in Kalilauge, behandelt den schwarzen Niederschlag mit concentrirter Kalilauge, wascht und trocknet bei Luftabschlufs. — Uebergiefst man gepulvertes salpeters. Wismuthoxyd mit einer, wenn auch verdünnten Lösung von käuflichem Zinnsalz, so bildet sich sofort ein tief gelbes zusammenbackendes Pulver. Um alles Wismuthsalz in die gelbe Verbindung überzuführen, ist es gut, die Zinnsalzlösungen unter Umrühren in kleinen Portionen zuzufügen. Bei mittlerer Temperatur verändert sich selbst bei mehrtägiger Digestion mit Zinnchlorürlösung das gelbe Pulver nicht, in der Wärme aber geht es nach und nach in ein schwarzgraues Pulver über. Dies durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, auf ein Filter gebracht, färbt sich während des Auswaschens immer heller, bis es nach kurzer Zeit wieder in das gelbe Pulver übergegangen ist. Das Letztere bei 100° getrocknet ist orangegelb bis ockergelb gefärbt, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnter

(1) Chem. News III, 81; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 158. — (2) In der S 184 angef. Abhandl. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 331; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXIII, 474.

Wismuthverbindungen.

Essigsäure. dagegen löslich in Mineralsäuren. Die salzs. und schwefels. Lösung wird durch Kali schwarz (zinnhaltiges Wismuthoxydul), die salpeters. weifs (zinnhaltiges Wismuthoxyd) gefällt. Die Verbindung enthält nur Wismuth, Zinn und Sauerstoff und ihre Zusammensetzung ist $SnBi_2O_6 + 3HO$. Im Kohlensäurestrom erhitzt verliert sie ihr Wasser, an der Luft erhitzt oxydirt sie sich, wird strohgelb und geht in die Verbindung $SnBi_2O_8 = SnO_2, 2BiO_3$ über. Diese wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert, heifse Kalilauge entzieht ihr langsam die Zinnsäure und färbt sie citrongelb. Wird die gelbe Verbindung mit Kalilauge behandelt, so löst sich das Zinnoxyd und man erhält schwarzes Wismuthoxydul; man kann sie daher betrachten als eine Verbindung von Zinnoxyd und Wismuthoxydul $SnBi_2O_6 = SnO_2, 2BiO_2$. Will man auf diese Weise reines Wismuthoxydul darstellen, so kocht man die gelbe Verbindung wiederholt mit ziemlich concentrirter Kalilauge, wobei man jedesmal nach dem Absetzenlassen die Lauge mittelst eines Hebers entfernt. Man wascht alsdann in dem Kochkolben mit heifsem Wasser aus. Alle diese Operationen müssen der leichten Oxydirbarkeit des feuchten Wismuthoxyduls (1) halber bei Luftabschlufs vorgenommen werden, wofür Schiff Apparate beschrieben hat. Das erhaltene Oxydul wird erst zwischen Löschpapier geprefst, dann bei 120° im Kohlensäurestrom getrocknet. So bereitet verändert es sich an trockener Luft nicht, in feuchter Luft verwandelt es sich langsam in Oxydhydrat; beim Erhitzen in trockener Luft oxydirt es sich rasch. Dieselbe Verbindung kann auch erhalten werden, indem man Wismuthoxyd in der Kälte mit Zinnchlorürlösung behandelt ($2BiO_3 + 2SnCl = SnCl_2 + SnBi_2O_6$). Was die schwarze Verbindung betrifft, welche bei Behandlung

(1) Hierbei erhaltenes Wismuthoxydhydrat zeigte lufttrocken die Zusammensetzung $BiO_2, 2HO$; über Schwefelsäure verliert es mehr als 1 Aeq. HO.

Wismuthverbindungen.

der gelben mit Zinnchlorür in der Wärme entsteht, so ist es Schiff wahrscheinlich, sie sei eine Verbindung oder ein Gemenge der Oxydule von Wismuth und Zinn. Arppe hatte früher durch Behandlung des Wismuthoxyds mit mehr oder minder stark alkalischen Lösungen von unterchlorigs. Alkalien intermediäre Verbindungen der Wismuthsäuren mit Wismuthoxyd erhalten, so ein gelbes Hydrat, welches durch Erhitzen mit stark alkalischer Lösung von unterchlorigs. Kali in Wismuthhyperoxyd übergeht; das rothe Wismuthsäurehydrat und eine, durch Kochen desselben mit Salpetersäure entstehende, orangefarbene Verbindung BiO_3, $3\,BiO_5$. Alle diese Verbindungen kann man nach Schiff durch Behandlung von salpeters. Wismuthoxyd mit schwach alkalischen Lösungen der unterchlorigs. Salze erhalten; die gelbe Verbindung, welche nur ein Uebergangsglied zu sein scheint, durch kalte Behandlung des käuflichen salpeters. Wismuthoxyds mit Chlorkalklösung, nach 12stündiger Digestion geht jene alsdann in die orangefarbene über. Beide liefern beim Kochen mit stark alkalischen unterchlorigs. Salzen braunes Wismuthhyperoxyd. Wird das salpeters. Wismuthoxyd mit Chlorkalklösung $^1/_4$ Stunde gekocht, so bildet sich unter Chlor- und Sauerstoffentwickelung rothes Wismuthsäurehydrat, welches noch länger mit Chlorkalklösung gekocht sich in ein chocoladebraunes Pulver verwandelt, das wasserfreie Wismuthsäure verunreinigt mit Wismuthacichlorid zu sein scheint. Sowohl Wismuthsäure wie auch das Hyperoxyd bläuen Guajactinctur. Weingeistige Lösungen von Zucker oder Oxalsäure reduciren die Wismuthsäure nicht, dagegen wird sie, wie auch das Hyperoxyd, beim Erwärmen mit alkalischen Zuckerlösungen reducirt, es treten zuerst gelbe intermediäre Oxyde auf, zuletzt erfolgt die Reduction zu Metall.

Auch Schrader (1) hat Untersuchungen über die höheren Oxydationsstufen des Wismuths veröffentlicht.

(1) Ueber die höheren Oxydationsstufen des Wismuths (Inauguraldissertation), Göttingen 1861; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXI, 204; Mit-

Wismuthverbindungen. Arppe hatte aus Wismuthlösungen, wenn chlorigs. Alkali entweder gegenwärtig oder die Bedingungen zu dessen Bildung vorhanden waren, durch Kalilauge einen gelben Niederschlag erhalten, der beim Kochen mit Wasser seinen Wassergehalt verlor und in einen braunen Körper verwandelt wurde, welchem er die Formel $3BiO_3$, BiO_5 beilegte. Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt Schrader immer gelbe Niederschläge, welche sich schwer, jedoch vollständig durch anhaltendes Waschen von Chlor befreien liefsen und sich als reines Wismuthoxyd erwiesen. Solche wohl ausgewaschene Niederschläge verändern beim Kochen mit Wasser ihre Farbe nicht. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs unterchlorigs. Alkali in der Kälte Wismuthoxyd nicht höher oxydirt. Werden die Niederschläge ohne völlig ausgewaschen zu sein mit Wasser gekocht, so erhält man, je nach der Menge des in denselben zurückgebliebenen unterchlorigs. Alkalis, hellere oder dunklere Körper, Gemenge von Wismuthoxyd, höheren Oxyden des Wismuths und Kali. Arppe hatte beim Kochen jenes gelben, von Ihm als Hyperoxydhydrat angesprochenen Niederschlags, mit alkalischem unterchlorigs. Alkali eine Substanz erhalten, welche die braune Farbe des Bleihyperoxyds und die Formel BiO_4 besitzt. Nach Schrader werden, wenn Wismuthoxyd mit alkalischem unterchlorigs. Alkali gekocht wird, oder wenn man Chlor in eine Suspension von nicht hinreichend concentrirter Kalilösung und Wismuthoxyd leitet, jedoch so, dafs die Lösung immer alkalisch bleibt, sauerstoffreichere oder ärmere, bald gelbe, orange, bald braune oder schwarze Körper, je nach der Concentration und relativen Menge der Kalilauge, erhalten. Die mit verdünnten Kalilaugen dargestellten Producte, Gemenge von Wismuthoxyd, höheren Oxydationsstufen und Kali, sind in concentrirter Salpetersäure farblos löslich; mit verdünnter Salpetersäure behan-

theilung der Resultate Chem. Centr. 1862, 61; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 154; Rép. chim. pure IV, 216.

Wismuthverbindungen.

delt entstehen braune wasserfreie Körper, die der Formel BiO_4 entsprechen. Werden concentrirtere Kalilaugen und zwar vom spec. Gew. 1,385 angewandt, so erhält man je nach dem Mengenverhältnifs des Kali's zum Wismuthoyyd sauerstoffreichere rothe und gelbe, oder sauerstoffärmere braune und schwarze Körper. Dieselben hinterlassen mit concentrirter Salpetersäure gekocht einen in dieser Säure schwer löslichen gelben Rückstand von der Zusammensetzung $BiO_4 + 2HO$. Dieser Körper verliert bei 150° sein Wasser und wird lichtbraun, trocken mit Salpetersäure gekocht nimmt er unter Wasseraufnahme wieder seine frühere Farbe an. Beim Einleiten von Chlorgas in Kalilauge, welche so concentrirt war, dafs sie beim Erkalten erstarrte und welche Wismuthoxydhydrat suspendirt enthielt, hatte Arppe ein rothes schweres Pulver erhalten, welches beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure reines Wismuthsäurehydrat hinterliefs. Heintz erhielt zwar auch den rothen Körper, konnte ihn aber nicht von Kali befreien. Schrader, der den Versuch wiederholte, bekam unter allen Verhältnissen des Kali's zum Wismuthoxydhydrat immer rothe Körper, wahrscheinlich Gemenge von Wismuthsäure, Kali und Wismuthoxyd. Beim längeren Behandeln derselben mit verdünnter Salpetersäure zersetzen sie sich unter Sauerstoffentwickelung in orangegelbe Körper $BiO_4 + 2HO$; reines Wismuthsäurehydrat konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Wird das rothe Pulver mit Salpetersäure gekocht, so entwickelt sich Sauerstoff und es bleibt ein etwas heller gefärbter rother Körper, dessen Zusammensetzung etwa $BiO_3, 3BiO_5 + 6HO$ entspricht.

Trägt man in eine kurze Zeit siedende Lösung von Thonerde, Eisen- oder Chromoxyd überschüssiges Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat ein, so wird, nach den Angaben von Lebaigue (1), die Flüssigkeit neutral, die genannten Oxyde fallen vollständig heraus und auch das

(1) J. pharm. [3] XXXIX, 51.

Wismuthverbindungen.

Wismuthoxyd scheidet sich als ein unlösliches basisches Salz ab. Die Salze von Zink, Eisenoxydul, Nickel, Kobalt, Kupfer und Blei zeigen dies Verhalten nicht. Wird die Lösung eines rosafarbenen Mangansalzes mit Wismuthoxyd behandelt, so scheidet sich manchmal eine geringe Menge eines braunen Pulvers, wahrscheinlich Manganoxyd, ab; dabei bleibt die überstehende Flüssigkeit rosa gefärbt, ein Gehalt an Oxydsalz kann also nicht die Ursache der Färbung jener Salze sein. Aus käuflichem Kupfervitriol wird das stets darin enthaltene Eisenoxyd durch Wismuthoxyd gefällt, durch das gleiche Mittel kann man Eisenoxyd von Eisenoxydul in Lösungen, welche beide enthalten, trennen.

Nicklès (1) hat seine Untersuchungen über correspondirende isomorphe (2) Gruppen der Wismuth- und Antimonhaloïddoppelsalze fortgesetzt (3), deren Resultate wir aus den verschiedenen von Ihm veröffentlichten Abhandlungen hier zusammenstellen. Nicklès stellte folgende Verbindungen dar:

1) $2NH_4Br + BiBr_3 + 5HO$
2) $2NH_4J + BiJ_3 + 5HO$
3) $2NH_4J + Bi(Cl, Br)_3 + 5HO$
4) $2KJ + SbJ_3 + 5HO$
5) $NaJ + BiJ_3 + 2HO$
6) $NH_4J + BiJ_3 + 2HO$
7) $KJ + BiJ_3 + 2HO$
8) $NH_4J + SbJ_3 + 4HO$
9) $NH_4J + (Sb, Bi)J_3 + 4HO$.

1) wurde erhalten durch Behandeln eines Gemisches von Bromwismuth, Bromammonium und concentrirtem Alkohol bei Druck und höherer Temperatur. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durchsichtig, dichromatisch, und von einer an salpeters. Uranoxyd erinnernden Farbe. Sie sind rhombisch und lassen sich auf eine Pyramide (4) mit

(1) J. pharm. [3] XXXIX, 116; XL, 191, 277, 321. — (2) Wegen unvollkommener und zum Theil unrichtiger Beschreibungen der Krystalle mufs auf ein näheres Eingehen auf die Formen dieser verzichtet werden. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 176. — (4) Aufser dieser sind noch zwei Paar verschiedener Endflächen und ein Prisma angegeben. Aus zwei Kantenwinkeln der Pyramide läfst sich das Axenverhältnifs 1,738 : 1 : 0,6745 berechnen, welches dem des Kaliumwismuthchlorids (vgl. Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chem. 218) sehr nahe kommt.

Kantenwinkeln von 144°20′, 114°50′ und 75°45′ zurückführen; *2*) und *4*) entstehen durch Schütteln von Jod, Antimon und überschüssigem Jodalkalimetall mit gewöhnlichem Weingeist, wobei Erhitzung und Aenderung der Farbe in Roth eintritt. Aus absolutem Alkohol krystallisirt ein rothes, bei Abkühlung trübe werdendes Salz von der Zusammensetzung $3(KJ + SbJ_3) + HO$. *3)* bildet sich bei Behandlung von pulverigem Wismuth mit Brom und einer gesättigten Ammoniaksalzlösung, wobei die Bromfärbung verschwindet und eine klare, gelbliche, stark lichtbrechende Lösung entsteht. Diese scheidet lange, dichromatische und zerfliefsliche Krystalle ab. *5*) bildet verwitterbare, frisch schwarzbraune Krystalle von rothem Pulver, welche sich aus einer gesättigten Lösung von Chlornatrium mit pulverigem Wismuth und Jod absetzen. Sie sind rhombische Prismen von 135°25′ mit einem Doma von 135°35′ (am Pol). *6)* tief-schwarze Nadeln, welche auf Papier mit brauner Farbe schreiben; ihre Bildung ist ähnlich wie bei *5*), nur wendet man dabei statt Chlornatrium Chlorammonium an. Auch die analoge Kaliverbindung *7)* entsteht in ähnlicher Weise. *8*) und *9*) sind bereits früher beschrieben worden (1), und zwar als rhombisch, während sie hier als quadratisch - hemiëdrisch betrachtet werden, wiewohl die Zeichnungen der Krystalle einfacher rhombisch zu deuten sind (2).

Zink.

Aus der Erscheinung des Zusammenkrystallisirens in nicht äquivalenten Verhältnissen von Zink und Arsenik, wobei mit Octaëdern besetzte Drusenräume entstanden, schliefst Cooke (3), wie es G. Rose (4) bezüglich des krystallisirten Messings gethan, auf einen Dimorphismus des Zinks.

(1) A. a. O. — (2) Die unrichtigen Winkelangaben gestatten darüber keine Entscheidung. — (3) In der S. 262 angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 195.

Die schwarzen Flocken, welche sich beim Auflösen von käuflichem Zink in verdünnter Schwefelsäure allmälig am Boden des Gefäſses als graues Pulver ansammeln, betragen nach Versuchen von A. Rodwell (1) etwa 1,33 pC. des angewendeten Zinks und bestehen aus schwefels. Bleioxyd, nebst beiläufig 0,5 pC. Kohlenstoff und einer Spur Eisen. Die schwarzen Theilchen scheinen Bleisuboxyd (2) zu sein, welches sich, wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, in schwefels. Bleioxyd umwandelt.

Die Eigenschaft des amalgamirten Zinks, von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen zu werden, hat man gemeiniglich der durch die Amalgamation hervorgebrachten Homogenität der Oberfläche des Metalls zugeschrieben. Nach Versuchen von d'Almeida (3) wirkt die verdünnte Schwefelsäure sehr gut auf das amalgamirte Zink ein, aber die in Folge davon entwickelten Wasserstoffbläschen adhäriren an der metallischen Oberfläche und bilden so einen dieselbe schützenden Ueberzug. Dasselbe Haften des Wasserstoffs beobachtet man auch bei anderen amalgamirten Metallen, wie auch bei polirtem Zink.

Zinkoxyd-Eisenoxyd. Aus einem Gemenge von fein vertheiltem Eisenoxyd und Zinkoxyd löst nach F. Reich (4) Salzsäure zuerst das letztere; nimmt man so viel Säure, daſs auch das Eisenoxyd theilweise gelöst wird, so erhält man einen zinkoxydfreien Rückstand. Wird aber das Ganze zuerst stark geglüht und nun mit einer zur vollständigen Lösung des Eisenoxyds unzureichenden Menge von Salzsäure behan-

(1) Chem. News III, 4; Dingl. pol. J. CLIX, 237; im Ausz. J. pharm. [3] XXXIX, 312; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 180. — (2) Das Blei ist im Zink im metallischen Zustand enthalten und seine Umwandlung in Suboxyd schreibt Rodwell dem electrischen Strom zu, welcher zwischen dem Blei und Zink hergestellt wird; reines Blei bleibt beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure einige Zeit blank, kommt es aber in der Flüssigkeit mit Zink in Berührung, so überzieht es sich rasch mit einer schwarzen Haut. — (3) Instit. 1861, 58. — (4) J. pr. Chem. LXXXIII, 265.

delt, so behält man einen Rückstand, welcher, wenn Zinkoxyd im Ueberschuſs vorhanden war, die constante Zusammensetzung ZnO, Fe_2O_3 zu haben scheint (1).

Zinklegirungen.

A. Matthiessen und M. v. Bose (2) haben Versuche ausgeführt, um quantitativ zu bestimmen, wieviel Zink sich in Blei und Wismuth und andererseits wieviel Blei und Wismuth sich in Zink auflösen kann. Die reinen Metalle wurden in einem hessischen Tiegel geschmolzen, mit dem Stiel einer Thonpfeife ¼ Stunde lang umgerührt, dann ½ halbe Stunde lang ruhig stehen gelassen, während welcher Zeit eine Gasflamme auf der Oberfläche der geschmolzenen Metalle brannte, endlich in eine rothglühende poröse Thonzelle ausgegossen, nach dem Erkalten aus der zerbrochenen Zelle die Legirung herausgenommen, der obere Theil von dem unteren durch einen Schlag mit dem Hammer getrennt und der Untersuchung unterworfen. Aus den mitgetheilten analytischen Belegen ergiebt sich, daſs unter den beschriebenen Verhältnissen Blei nur 1,6 pC. Zink, und Zink 1,2 pC. Blei auflöst; daſs ferner Zink nur auflöst 2,4 pC. Wismuth, und Wismuth 8,6-14,3 pC. Zink. Eine Legirung durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Blei und Zink erhalten kann als eine mechanische Mischung von Lösungen von 1,2 pC. Blei in Zink und 1,6 pC. Zink in Blei betrachtet werden. Dasselbe gilt von den Wismuth-Zinklegirungen, wenn sie in gröſseren Proportionen zusammengeschmolzen werden, als die sind, in denen sich die Metalle in einander auflösen.

Zinnverbindungen.

Die durch Kochen von überschüssigem Zinnoxydulhydrat mit Kalilauge entstehenden mikroscopischen blauschwarzen Krystalle vom spec. Gew. 6,04-6,17 sind nach Nordenskiöld (3) regulär, $\infty O . \infty O \infty$

(1) Vgl. über ZnO, Fe_2O_3 auch Jahresber. f. 1851, 13; f. 1854, 9. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 430; J. pr. Chem. LXXXIV, 323. — (3) In der S. 184 angef. Abhandl.

Zinnverbindungen.

Fremy (1) hatte früher die Beobachtung gemacht, dafs s. g. Metazinnsäurehydrat durch Zinnchlorürlösung in eine orangegelbe Verbindung verwandelt werde, für welche Er die Zusammensetzung SnO, Sn_3O_6 für wahrscheinlich hielt, die nach seiner letzten Ansicht über die Zusammensetzung der Metazinnsäure (2) jetzt SnO, Sn_5O_{10} geschrieben werden müfste. Nach H. Schiff's (3) neueren Untersuchungen ist keine dieser Formeln richtig: der wasserfreien Substanz kommt die Formel SnO, 6 SnO_2 zu, die wasserhaltige hat die Zusammensetzung SnO, 6 SnO_2 + 4HO oder Sn_7O_{13} + 4HO. Wird die letztere im Kohlensäurestrom entwässert, so erhält man die wasserfreie Verbindung von zimmtbrauner Farbe. Bringt man wasserfreie Zinnsäure mit Zinnchlorür und Wasser zusammen, so erhält man nicht, wie Fremy glaubte, die entwässerte gelbe Verbindung, sondern ein chocoladebraunes Pulver, welches sich durch Kochen mit Wasser nicht in die gelbe Verbindung überführen läfst und auf 1 Aeq. SnO 20 Aeq. SnO_2 enthält. Die braune Verbindung wird von Säuren viel schwieriger angegriffen als die gelbe, in schmelzendem Kalihydrat lösen sich beide gleich leicht zu zinns. Kali. Die gelbe Verbindung, welche man durch Behandlung von aus Zinnchlorid gefälltem Zinnsäurehydrat (4) mit Zinnchlorür erhält, ergab im wasserfreien Zustand ebenfalls die Zusammensetzung SnO, 6 SnO_2, wasserhaltig enthielt sie aber 5 Aeq. HO, vielleicht kommt indessen der aus dem Metazinnsäurehydrat erhaltenen Verbindung derselbe Wassergehalt zu. Die salzs. Lösung der Verbindung bläut Wolframsäure wie molybdäns. Ammoniak,

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 68. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847-1848, 438. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXX, 47; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 434; Rép. chim. pure IV, 214. — (4) Zur Darstellung desselben schlägt Schiff vor, Zinnchloridlösung in der Wärme mit Marmorstückchen so lange zu digeriren, bis die Kohlensäureentwickelung sehr langsam wird, und dann bis zum Eintritt der alkalischen Reaction Kalkwasser zuzusetzen.

Zinnverbindungen.

und entfärbt rothes Rhodankalium sofort, welche Reactionen die Annahme Fremy's, dafs das aufgenommene Zinn in Form von Oxydul in der Verbindung enthalten sei, bestätigen. — Die gelbe Färbung, welche durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Metazinnsäure entsteht, soll, wie Fremy angegeben hat, dazu dienen können, um sie von Antimonsäure zu unterscheiden. Diese Angabe, welche sich nur auf die Hydrate beziehen kann, ist nach Schiff nicht richtig, denn Antimonsäurehydrat verhält sich in Betreff der Färbung gegen Zinnchlorür ebenso wie die Zinnsäure. Auf die wasserfreien Verbindungen bezogen kann die Angabe benutzt werden, da weder Antimonsäure noch Antimonoxyd die braune Farbe zeigen, welche Zinnsäure mit Zinnchlorür erzeugt. Die gelbe Farbe, welche bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Antimonsäurehydrat bei mittlerer Temperatur entsteht, wird, wenn man die Einwirkung bei 80° vor sich gehen läfst, intensiver, nach einigen Stunden ist sie ziegelroth, nach mindestens eintägigem Erhitzen ist alles in die rothe Verbindung $SbSnO_6 + 2HO$ verwandelt. Die wasserfreie Verbindung ist gelbgrau. Es scheint auch eine Verbindung $SnO, 2SbO_5$ zu existiren. Wird wasserfreie Antimonsäure 8 bis 10 Stunden lang mit Zinnchlorür auf 35 bis 40° erwärmt, so erhält man eine gelbe Substanz, welcher nahezu die Formel $2SnO, 3SbO_5 + 4HO$ zukommt und die Schiff für eine intermediäre Verbindung hält, welche wahrscheinlich bei höherer Temperatur noch mehr Zinnoxydul aufnehmen könne. Eine ziegelrothe Verbindung konnte mittelst wasserfreier Antimonsäure nicht erhalten werden. Die der Zinnsäure und Antimonsäure analog zusammengesetzten Sulfide werden durch Zinnchlorür nicht verändert; auch auf Borsäurehydrat, Kieselsäure und arsenige Säure scheint es ohne Einwirkung zu sein. Die bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Wolframsäure und Molybdänsäure entstehenden blauen Verbindungen hat Schiff zinnfrei gefunden. Der Niederschlag, den Zinnchlorür in einer wässerigen Arsensäure-

lösung schon in der Kälte hervorbringt, besteht nach Schiff nicht aus arseniger Säure, sondern aus Zinnoxyd und arseniger Säure und hat die Formel $AsO_3, 2SnO_2(AsO_5 + 2SnCl + 2HO = AsO_3, 2SnO_2 + 2HCl)$. Phosphorsäure verhält sich gegen Zinnchlorür nicht der Arsensäure analog, der entstehende Niederschlag ist wahrscheinlich ein phosphors. Zinnoxydul. Zinnchloridlösungen, beim Kochen für sich klar bleibend, bilden beim Erwärmen mit Arsen- oder Phosphorsäure eine steife, durchsichtige Gallerte (1).

Blei und Verbindungen desselben.

Die Angaben, daſs Blei aus seinen wässerigen Lösungen durch Zinn metallisch in Dendriten gefällt werde (2) und daſs das Blei, welches sonst leichtlöslich in Essig, in Verbindung mit Zinn sich gar nicht löse (3), sind von A. Pleischl (4) näher geprüft worden. Nach seinen Versuchen wird das Blei durch Zinn nicht gefällt. Wird letzteres lange Zeit und bei verschiedener Temperatur mit concentrirten oder verdünnten Lösungen von essigs.- oder salpeters. Bleioxyd in Berührung gelassen, so bleibt es stets blank und in der Lösung kann kein Zinn nachgewiesen werden. Aus Zinnoxydulsalzlösungen fällt dagegen Blei reichlich Zinn. Was die zweite Angabe betrifft, so hat sich Pleischl überzeugt, daſs aus Legirungen von Zinn mit Blei neben dem Zinn immer Blei durch Essig aufgelöst wird, mag die Menge des Blei's gröſser oder geringer sein; natürlich wird um so mehr Blei gelöst, je mehr es in der Legirung vorwaltet. Der Verf. hebt schlieſslich hervor, welche Nachtheile aus dem Gebrauch von mit Blei legirtem Eſs- und Trinkgeschirr erwachsen können.

Bezüglich der Untersuchungen, welche Fr. C. Calvert (5) über die Wirkung des Wassers von Manchester

(1) Vgl. über ähnliche Verbindungen Jahresber. f. 1855, 395. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 109. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 170. — (4) Wien. Acad. Ber. 2. Abth., XLIII, 555; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 46; Dingl. pol. J. CLXIV, 200. — (5) Pharm. J. Trans. [2] III, 288; Chem. News IV, 172; Dingl. pol. J. CLXII, 220; Chem. Centr. 1861, 948.

auf Blei, verzinntes Blei u. s. w. angestellt hat, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Die durch Schmelzen von Bleioxyd mit Aetzkali entstehenden rhombischen Krystalle sind nach Nordenskiöld (1) tafelförmige Combinationen von $\infty \bar{P} \infty$. P . $\check{P}\ ^5/_4$. P $^3/_2$ (?), auch mit 0 P, $^1/_n\ \bar{P} \infty$. $^3/_4\ \check{P}n$, $^1/_2\ \check{P}n$. Axenverhältniſs a : b : c (c die Hauptaxe) = 1 : 0,6706 : 0,9764.

Durch Einleiten eines aus Stickoxyd und Luft bestehenden Gasstroms in eine mit Kali übersättigte Lösung von salpeters. Bleioxyd und Verdampfen der entstehenden gelben Flüssigkeit erhielt Hayes (2) ein dem salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali entsprechendes Bleisalz (3) in leicht umkrystallisirbaren breiten gelben Prismen. Gegen die gewöhnlichen Reagentien verhält sich das Salz wie salpeters. Bleioxyd, aber Kobaltsalze fällen aus seiner Lösung das gelbe Kobaltsalz. Hayes, der keine rationelle Formel für das Bleisalz giebt, glaubt indessen, daſs in demselben keine NO_4 enthalten sei.

Bleilegirungen.

Bolley (4) hat die Resultate einer von G. Pillichody über die Legirungen von Zinn und Blei ausgeführten Untersuchung mitgetheilt, von welchen wir die bezüglich des spec. Gew. und Schmelzpunkts verschiedener Legirungen gemachten Beobachtungen hier zusammenstellen.

	Spec. Gew. gefunden	Schmelzpunkt
Sn_4Pb	8,2347	187°
Sn_3Pb	8,4087	181
Sn_2Pb	8,7257	197
Sn_3Pb_2	9,0877	210
$SnPb$	9,4330	235
Sn_2Pb_3	9,7971	246
$SnPb_2$	19,0520	270
$SnPb_3$	10,3311	283
$SnPb_4$	10,5957	292

(1) In der S. 184 angef. Abhandl. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXI, 226; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 335; J. pr. Chem. LXXXV, 128; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 372; Rép. chim. pure III, 216. — (3) Wohl schon von G. Stromeyer erhalten, vgl. Jahresber. f. 1855, 411. — (4) Dingl. pol. J. CLXII, 217; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 926; Rép. chim. appliquée IV, 99.

Blei-legirungen.

Es werden die Differenzen zwischen den hier und den von früheren Beobachtern (1) gefundenen Resultaten hervorgehoben und besprochen, ferner die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach dem Mischungsverhältnifs und den spec. Gew. der Bestandtheile sich für die Legirungen berechnenden (s. g. mittleren) spec. Gewichten. Wir enthalten uns des Eingehens auf diese Vergleichung der beobachteten und der berechneten spec. Gewichte, da Pillichody diese Rechnung unrichtig, nach einer mehrfach schon in Anwendung gekommenen unrichtigen Formel (2) geführt zu haben scheint (die spec. Gew. des zu seinen Versuchen verwendeten Blei's und Zinn's sind nicht angegeben). — Ueber die Schmelzpunkte der Legirungen sind die Angaben der verschiedenen Autoren noch widersprechender, von den meisten wurde ein dabei wesentlicher Umstand übersehen. Bestimmt man nämlich statt des Schmelzpunktes den Erstarrungspunkt, so zeigt sich, dafs das in die schmelzende Legirung eintauchende Thermometer meist zweimal in Folge des Uebergangs der Masse in den festen Zustand Stillstand zeigt; je nach der Zusammensetzung der Legirung scheidet sich zuerst eines der Metalle aus und eine constante Verbindung beider Sn_3Pb bleibt noch längere Zeit flüssig. Bei einer bleireicheren Legirung würde sich Blei, bei einer zinnreicheren Zinn zuerst abscheiden; die Legirung Sn_3Pb würde noch einige Zeit flüssig bleiben und endlich auch bei etwa 181° erstarren. Diese Temperatur entspricht also dem niedrigsten Schmelzpunkt, der für eine Legirung der beiden Metalle erreicht werden kann; sowohl bei gröfserem Blei- wie Zinngehalt steigt der Schmelzpunkt.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 170. Ueber die früheren Versuche zur Bestimmung des spec. Gew. von Bleizinnlegirungen und die Differenz zwischen dem berechneten und dem beobachteten spec. Gew. vgl. auch H. Kopp über die Modification der mittleren Eigenschaft u. s. w. (Frankfurt a. M. 1841), S. 41 ff. — (2) Vgl. z. B. Jahresber. f. 1859, 120.

Eisen.

W. Engelhardt (1) hat die von M. Zängerle (2) zur Bereitung von feinzertheiltem Eisen gegebene Vorschrift, nach welcher oxals. Eisenoxydul mit trockenem Ferrocyankalium und kohlens. Kali geglüht und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt wird, einer Prüfung unterworfen, bezüglich der von Zängerle angegebenen Mengenverhältnisse Einwendungen erhoben und jene anders festgestellt. — Auch Luca (3) hat weitere Mittheilungen über das mittelst Wasserstoff reducirte Eisen und über die Art es vor Oxydation zu schützen, gemacht; wie auch von Dusart (4) die Resultate der Analysen verschiedener Sorten käuflichen reducirten Eisens, wie Untersuchungen über die Ursachen der in demselben vorgefundenen Verunreinigungen veröffentlicht worden sind.

Roheisen und Stahl.

Calvert (5) hat beobachtet, dafs bei zwei Jahre lang andauernder Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder Essigsäure auf Würfel von grauem Gufseisen diese schliefslich völlig in eine graphitartige Masse umgewandelt waren. Ein solcher Würfel, der ursprünglich 15,324 Grm. wog, hatte schliefslich nur noch 3,489 Grm. Gewicht. Die Analysen des angewandten Eisens und der übrig gebliebenen graphitartigen Masse ergaben :

	Gufseisen	Graphitartiger Rückstand
Kohlenstoff	2,900	11,020
Stickstoff	0,790	2,590
Silicium	0,478	6,070
Eisen	95,418	79,960
Schwefel	0,179	0,096
Phosphor	0,132	0,059
Verlust	0,098	0,205
	100,000	100,000.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 238. — (2) N. Repert. Pharm. VI, 27. — (3) Compt. rend. LII, 202; Instit. 1861, 258; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 95. — (4) J. pharm. [3] XXXIX, 415; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 228. — (5) Compt. rend. LII, 1315; Instit. 1861, 226; Chem. Soc. Q. J. XV, 199; Dingl. pol. J. CLXI, 436; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 122; Chem. Centr. 1861, 668; J. pr. Chem. LXXXVI, 31; Chem. News V, 87. Vgl. übrigens über analoge Materien L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 205.

Roheisen und Stahl.

An der Luft erhitzt sich die graphitartige Masse stark, in Folge der Oxydation des darin enthaltenen Eisens. Enthält ein solcher Rückstand noch Gufseisen und bringt man ihn in destillirtes Wasser, so rostet er und später wird das Eisenoxyd wieder reducirt, indem sich kohlens. Eisenoxydul bildet. Eisen macht in dem graphitartigen Rückstande immer den gröfsten Theil aus, derselbe Rückstand bildet beim Glühen in Wasserstoff kein Wasser. Der Kohlenstoff (dessen Gehalt wegen theilweiser Umwandlung in eine ölige Materie (1) obige Analyse zu gering angiebt) verhält sich zum Eisen stets wie 4 : 6 in dem Rückstande von grauem Gufseisen, der von weifsem Roheisen enthält weniger Kohle (2). Beim Lösen des Gufseisens in Säuren entweicht stets ein Theil Silicium in Form von Siliciumwasserstoff. — Calvert (3) hat auch das Verhalten von Stahl gegen verdünnte Säuren geprüft und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dafs derselbe beim Härten nicht einfach einer Molecularveränderung, sondern einer Aenderung seiner chemischen Constitution unterliegt. Ein Stahlstreifen wurde in 2 Theile geschnitten, der eine Theil gehärtet und alsdann beide der Einwirkung sehr verdünnter Säure ausgesetzt; mit der Zeit löste sich das gehärtete Stück unter Rücklassung eines rufsartigen Absatzes, während das andere unter Beibehaltung seiner Form ganz in eine graue graphitartige Masse verwandelt war, welche Eisen, Kohlenstoff und vielleicht auch Stickstoff enthielt (4).

Im vorigen Jahre (5) hatten wir über den Anfang einer

(1) Ueber diese ölige Materie vgl. auch Reynolds Angaben (Chem. News IV, 4; Pharm. J. Trans. III, 162). — (2) Ein Kohleneisen C_4Fe_6 kann auch durch Sättigen von Gufseisen mit Kohle erhalten werden. Ueber das von Gurlt (Jahresber. f. 1856, 680) angenommene Achtelkohleneisen Fe_8C vgl. Tunner (Chem. Centr. 1861, 788). — (3) Compt. rend. LIII, 1274; Chem. News IV, 195; Dingl. pol. J. CLXIII, 190. — (4) Ueber das Verhalten von gehärtetem und nicht gehärtetem Stahl gegen Säuren vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 197 ff. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 688.

Roheisen und Stahl.

Discussion berichtet, welche sich über die chemische Constitution des Stahls zwischen Fremy und Caron entsponnen; außer den beiden genannten, haben auch andere Gelehrte an jener nun Theil genommen, und wir geben im Folgenden eine möglichst gedrängte Uebersicht der, bezüglich der beregten Frage veröffentlichten Untersuchungen, deren Resultate indessen, wie leicht zu ersehen, jene durchaus nicht in jeder Hinsicht aufklären (1).

In einer früheren Abhandlung hatte Fremy (2) die Ansicht ausgesprochen, daß der Unterschied von Stabeisen, Gußeisen und Stahl nicht lediglich in einem Mehr- oder Mindergehalt von Kohlenstoff liege, und wenn auch der Einfluß des letzteren auf die Eigenschaften des Stahls und des Gußeisens nicht absolut zu leugnen sei, so könnten doch auch mehrere andere Metalloïde in einer tief gehenden Weise die Eigenschaften des Gußeisens wie des Stahls modificiren. — Fremy (3) hat nun die Bedingungen festzustellen gesucht, unter welchen sich der Stickstoff mit dem Eisen verbinden kann. Nach seinen Versuchen verbindet sich der Stickstoff bei seiner directen Einwirkung auf metallisches Eisen nur sehr schwierig mit demselben, die Verbindung hat leichter statt, wenn letzteres im Entstehungsmomente mit dem Gase zusammentrifft; Fremy erhielt Stickstoffeisen, indem Er zu Eisenoxyd, welches eben durch Kohle oder Wasserstoff reducirt wurde, Stickstoff treten ließ. Aber diese Methoden liefern, wie auch das Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Eisendrähte, nur langsam sehr wenig Stickstoffmetall, welches sehr leicht erhalten werden kann, wenn man nach Fremy

(1) Zusammenstellungen der betreffenden Untersuchungen finden sich auch im J. pr. Chem. LXXXIV, 82 ff.; Rép. chim. appliqueé III, 148, 176, 228, 293. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 689. — (3) Compt. rend. LII, 321; Instit. 1861, 69; J. pharm. [3] XXXIX, 241; Dingl. pol. J. CLX, 43; Chem. News III, 276; im Ausz. Rép. chim. appliqueé III, 148; J. pr. Chem. LXXXIV, 86; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 243.

Roheisen und Stahl.

in einem Porcellanrohre zum Rothglühen erhitztes wasserfreies Eisenchlorür durch darüber geleitetes trockenes Ammoniakgas zersetzt. Man erhält das Stickstoffeisen als aufgeblähte, theilweise geschmolzene, manchmal grauliche, häufig metallische, weifse, glänzende Masse. — Nach derselben Methode ist es Fremy gelungen, auch die Stickstoffverbindungen der anderen der Eisengruppe angehörenden Metalle darzustellen (1). Das entweder durch Einwirkung von Ammoniakgas auf metallisches Eisen, oder auf Eisenchlorür erhaltene Product ist keine Amidverbindung, es ist wirkliches Stickstoffeisen, welchem die Formel Fe_5N zukommt. Es ist leicht zerreiblich; weniger oxydabel als reines Eisen; Salpetersäure greift es langsam, Schwefelsäure oder Salzsäure stürmisch an, die Lösungen enthalten Eisensalz und Ammoniaksalz. Es wird, ähnlich wie Stahl, leicht und dauernd magnetisch. Das Stickstoffeisen kann zum Rothglühen erhitzt werden ohne sich zu zersetzen; Sauerstoffgas verwandelt es erst in höherer Temperatur in Oxyd. Mit Kohle geglüht verändert sich das Stickstoffeisen vollständig in eine dem Stahl ähnliche Metallmasse, die im Wasserstoffgas erhitzt kaum noch Spuren von Ammoniak ausgiebt, während die ursprüngliche Verbindung unter denselben Verhältnissen sich sofort zersetzt, Ammoniak liefert und reines Eisen zurückläfst. Fremy hält es für möglich, dafs sich Eisen mit Stickstoff in verschiedenen Verhältnissen verbinden könne. Beim Rothglühen kleiner Eisencylinder in Ammoniakgas zeigten diese nachher zwei Schichten; die äufsere leicht zerreibliche bestand aus Stickstoffeisen Fe_5N, die innere feste metallische enthielt auch Stickstoff, aber in geringerem Verhältnifs, sie liefs sich feilen, war aber sehr zerbrechlich, ähnlich verbranntem

(1) Vgl. bei Kobalt und Nickel die Untersuchungen von Vorster, dem es nicht gelungen ist, die Stickstoffverbindungen der genannten beiden Metalle zu erhalten.

Roheisen und Stahl.

Eisen. — In einer weiteren Mittheilung sucht Fremy (1) zu beweisen, dafs der Stahl nicht als ein Eisencarburet, sondern als ein Stickstoffcarburet zu betrachten sei. Es gebe eine Reihe von verschiedenen Stahlarten, die durch Verbindung von Eisen mit Metalloïden, Metallen und selbst Cyanverbindungen erhalten seien. Keine einzige Untersuchung existire, welche genau nachweise, dafs der Stahl eine Verbindung von Eisen mit reinem Kohlenstoff sei, geringe Mengen fremder Stoffe, nicht immer nachweisbar, könnten die Eigenschaften des Eisens modificiren und bei der Prüfung der Einwirkung des Kohlenstoffs auf Eisen habe man immer fremde Körper mitzugebracht. Fremy hat daher, um die Frage über die Constitution des Stahls zu erledigen, Eisen der Einwirkung derjenigen Körper ausgesetzt, welche bei der Stahlbildung influiren können. In der vorigen Mittheilung wurde die Einwirkung des Stickstoffs, in der jetzigen die aufeinander folgende oder gleichzeitige Wirkung von Kohlenstoff und Stickstoff auf Eisen geprüft. Die Vereinigung des Eisens mit Kohlenstoff gelingt nach Fremy leicht beim Glühen des Metalls in einem Strom von Leuchtgas, wodurch jenes in weiches, sehr leicht schmelzbares Gufseisen, niemals aber in Stahl verwandelt wird. Läfst man dagegen Leuchtgas auf zuvor durch Glühen in Ammoniak mit Stickstoff verbundenes Eisen bei Rothglühhitze einwirken, so erhält man Stahl; enthält das Eisen nur wenig Stickstoff, so gelingt die Verstahlung nur sehr unvollkommen, wogegen viel stickstoffhaltendes Eisen einen ausgezeichneten Stahl liefert. Der so erhaltene Stahl, wie auch andere Stahlsorten des Handels, gaben in Wasserstoffgas geglüht stets sehr merkliche Mengen von Ammoniak. — Fremy hält es für nicht mehr annehmbar, dafs bei der Cämentation die Stahlbildung aus-

(1) Compt. rend. LII, 415, 424; Instit. 1861, 89; J. pharm. [3] XXXIX, 321; Dingl. pol. J. CLX, 122; Chem. News III, 331; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 149; J. pr. Chem. LXXXIV, 86.

Roheisen und Stahl.

schliefslich durch einen flüchtigen kohlenstoffhaltigen Körper bewirkt werde da eben Leuchtgas auf rothglühendes Eisen wirkend immer nur Gufseisen hervorbringe. Bei der Umwandlung des Eisens in Stahl werde der Stickstoff nicht durch den Kohlenstoff eliminirt, da alle käuflichen Stahlsorten sich stickstoffhaltig erwiesen. — Der Ansicht, dafs Kohlenstoff und Stickstoff in dem Stahl durch analoge Körper vertretbar seien, stimmt Chevreul (1) bei, indem Er an die kohlefreien Stahlarten erinnert, welche Faraday und Stodart aus geschmolzenem Eisen und Iridium und Osmium erhielten; Er theilt die verschiedenen Stahlarten in drei Klassen ein : in Stahl lediglich durch Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff gebildet; in solchen der aufser den genannten noch einen dritten Körper enthalte, und endlich Stahl, der aus Eisen und einem zweiten Körper (aber keinem Kohlenstoff) gebildet sei. — Auch Dumas (2) und Morin (3) haben der obigen Mittheilung von Fremy Bemerkungen bezüglich der practischen Verwerthbarkeit u. s. w. der von letzterem erhaltenen Resultate beigefügt, auf welche hinzuweisen wir uns begnügen.

Caron (4) bemerkt auf die von Fremy gemachten Mittheilungen bezüglich des Stickstoffeisens unter Hinweisung auf Graham-Otto's Lehrb. 1855 und Regnault's Cours de chimie (2. Aufl., III, 46) zunächst, dafs Ihm aus diesen Werken die von Fremy als neu gegebenen Thatsachen meist schon bekannt gewesen seien. Was den Versuch des letzteren, der Einwirkung von Leuchtgas auf Stick-

(1) Compt. rend. LII, 423; Dingl. pol. J. CLX, 129; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 149 ff.; J. pr. Chem. LXXXIV, 87; Chem. News III, 332. — (2) Compt. rend. LII, 422; Dingl. pol. J. CLX, 129; J. pharm. [3] XXXIX, 228; Chem. News III, 331; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 149. — (3) Compt. rend. LII, 422; J. pharm [3] XXXIX, 329; Dingl. pol. J. CLX, 129; Chem. News III, 332; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 149. ff. — (4) Compt. rend. LII, 615; Instit. 1861, 105; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 149; J. pr. Chem. LXXXIV, 88.

stoffeisen, betreffe, so sei derselbe von dem seinigen mit Cyanammonium (1) nicht verschieden; Leuchtgas enthalte freien Wasserstoff und bei der geeigneten Temperatur auch freien Kohlenstoff, der erstere bilde mit dem Stickstoffeisen Ammoniak und dies mit dem Kohlenstoff in Berührung Cyanammonium. Was die Wichtigkeit und unerläſsliche Anwesenheit des Stickstoffs im Stahl anlange, so müſsten darüber quantitative Versuche entscheiden, man dürfe dabei aber keine in feuchter Luft bereitete Feile von Guſsstahl verwenden, diese könnte oxydirt werden und das so gebildete Eisenoxyd sei ammoniakhaltig. Er bemerkt schlieſslich, daſs das äuſsere Ansehen eines irgendwie umgewandelten Eisenstabs, der dem Stahl ähnelt, keine Bürgschaft für geschehene Cämentation sei, sondern nur die Härtung eines vorher hämmerbaren Stücks. — Fremy (2) erwiedert hierauf, die Wirkung aller stickstoffhaltigen Substanzen auf das Eisen bestätige seine über die Zusammensetzung des Stahls ausgesprochenen Ansichten und beweise, daſs derselbe nicht allein Kohleneisen sei; die Unerläſslichkeit des Stickstoffs bei der Cämentation sei vor Ihm noch von Niemand hervorgehoben.

In einer vierten Mittheilung hebt Fremy (3) zunächst nochmals hervor, daſs seine früheren Untersuchungen bewiesen, wie man bis jetzt die Rolle des Stickstoffs bei der Stahlbildung falsch aufgefaſst habe, und daſs derselbe nicht allein ein sehr wirksames Agens zur Cämentation sei, sondern auch in dem Metall zurückbleibe, und daſs man sagen könne, daſs das Eisen in Stahl verwandelt werde, wenn man es bei Anwesenheit von Kohlenstoff mit Stickstoff

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 688. — (2) Compt. rend. LII, 618; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 89; Rép. chim. appliquée III, 151. Barreswil fügt hier die Bemerkung bei, daſs es Ihm gelungen sei, durch Einwirkung von Cyan auf Eisen, Stahl oder wenigstens ein Product zu erhalten, welches sich härten lieſs. — (3) Compt. rend. LII, 626; Instit. 1861, 117; Dingl. pol. J. CLX, 362; Chem. News III, 345; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 277.

Roheisen und Stahl.

vereinige, dafs dagegen der Stahl seine Eigenschaften verliere, wenn man ihm durch Glühen in Wasserstoffgas seinen Stickstoff entziehe. Um dem Stahl seine vortrefflichen Eigenschaften zu bewahren, müsse man ihn vor dem Zusammentreffen mit Körpern behüten, welche ihm den Stickstoff entziehen könnten, und es sei daher grofse Aufmerksamkeit auf die Wirkung des durch Verbrennung des Pulvers in Gufsstahlgeschützen erzeugten Gases zu richten. Die Widerstandsfähigkeit gegen die Wirkung solcher stickstoffentziehender Mittel sei bei verschiedenen Stahlsorten verschieden; sie sei gröfser bei Cämentstahl als beim Puddelstahl. — Fremy hat auch die Einwirkung der Verbrennungsgase auf Stahl einer Untersuchung unterworfen und gefunden, dafs unter Einflufs von Kohlensäure der Stahl rasch seinen Kohlenstoff verliert und in Stickstoffeisen übergeht. — Den Anhängern der älteren, bezüglich der Stahlbildung aufgestellten Theorien, welche nicht begreifen konnten, dafs das Eisen Stickstoff aufnehmen könne in den Cämentationskästen, welche nur Eisen und Kohlenstoff enthielten, hält Fremy entgegen, dafs in den Cämentationskästen das Eisen nicht allein den in jenen circulirenden gasigen Producten, sondern auch der darin enthaltenen Kohle Stickstoff entnehmen könne; denn stickstoffhaltige organische Körper lieferten Fremy fast immer auch stickstoffhaltige Kohle; ebenso stickstofffreie Körper (wie Zucker) vorher mit Stickstoff behandelt, ergaben nach dem Glühen eine stickstoffhaltige Kohle. Der Stickstoff wirke aber bei der Cämentation nicht allein chemisch (1), indem er sich mit dem Kohlenstoff zu einem cyanartigen Körper verbinde, welcher der wesentliche Bestandtheil des Stahls zu sein scheine, sondern er übe auch eine mechanische Wirkung aus; das Stickstoffeisen werde durch das Kohlenwasserstoffgas zum Theil reducirt, wodurch das Eisen porös

(1) Vgl. auch Compt. rend. LII, 618.

Roheisen und Stahl.

und dem Kohlenstoff der Weg in das Innere desselben geöffnet werde. Der Stickstoff könne aber auch oft schon im Stabeisen in beträchtlicher Menge vorhanden sein; das zur Stahlbereitung am besten geeignete Stabeisen sei gerade das Stickstoff enthaltende, und das im Handel vorkommende Stabeisen enthalte oft Stickstoff genug, um durch Einwirkung eines blofs kohlezuführenden Körpers Stahl bilden zu können. Bei der Stahlbildung durch Frischen des Roheisens verbinde sich das seines Kohlenstoffs beraubte Eisen mit Stickstoff in der Periode des Aufkochens, in dem Zeitpunkte, wo es frei wird; den Stickstoff könnten die Verbrennungsgase, die atmosphärische Luft, wie auch das Roheisen selbst liefern. Die Reinheit des Metalls sei die wesentliche Bedingung der Bildung und Beständigkeit des Stahls; Stabeisen könne nicht mehr mit Stickstoff verbunden werden, wenn es Silicium, Phosphor oder Schwefel enthalte. Gewisse Metalle, wie Mangan, Nickel, Titan, Wolfram u. s. w., wende man oft mit Vortheil an, die Eigenschaften des Stahls zu verbessern, es seien dies aber gerade diejenigen Metalle, welche, wie Titan und Wolfram, mit dem Stickstoff beständige Verbindungen bilden könnten.

Caron (1) erinnert zunächst daran, dafs Saunderson (2) durch seine Versuche schon früher zu dem Resultate gelangt sei, eine Umwandlung des Eisens in Stahl könne nur bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlenstoff und Stickstoff erfolgen. Bei der von Saunderson bewirkten Cämentation mittelst Kohlenwasserstoff und Ammoniak, wie bei der von Fremy vorgenommenen unter nach einander folgender Einwirkung der beiden Gase, bilde sich stets Cyanammonium; auch jedesmal bei der fabrik-

(1) Compt. rend. LII, 685; Instit. 1861, 120; Dingl. pol. J. CLX, 207; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 277; J. pr. Ch. LXXXIV, 86. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 209. Ueber Stickstoffstahl vgl. auch Chem. News III, 290.

Roheisen und Stahl.

mäßsigen Cämentation bringe man das Eisen in Berührung mit gasförmigem Cyanammonium oder anderen flüchtigen Cyanüren; in den Cämentationskästen, sei es die Anwesenheit von Stickstoff und Alkali der Aschen, welche die Bildung von Cyankalium und in Folge dessen die Stahlbildung veranlasse. Er behauptet, seine früher ausgesprochene Ansicht, die Stahlbildung gehe bei der Cämentation durch Cyanüre vor sich; ob der Stickstoff im Cyan dabei eine Rolle spiele und mit dem Eisen verbunden bleibe, sei gleichgültig, der Stickstoffgehalt sei aufserdem nicht in allem Stahl nachgewiesen, und überdiefs könne auch Stahl ohne stickstoffhaltige Materien oder Umgebungen erhalten werden. — Eine Bildung von Stickstoffeisen, wie sie Fremy annimmt, könne in keinem Augenblick der Cämentation stattfinden; Despretz habe dasselbe nur mittelst Ammoniak erhalten können, dies sei aber in den Cämentationskästen nicht vorhanden, es würde selbst bei der höheren Temperatur zerlegt. Stickstoff verbinde sich nun aber nicht direct mit Eisen, die der Sahlbildung vorausgehende Bildung von Stickstoffeisen sei also unzulässig; der Stickstoff der Luft aber in Berührung mit Kohle und dem Kali der Asche ergäbe Cyankalium; es sei daher die Anwesenheit des Stickstoffs in den Cämentationskästen unentbehrlich (1). — Caron (2) ist es auch gelungen, sowohl eine oberflächliche wie durchgängige Verstahlung zu erzielen durch Erhitzen von Eisen mit Kohle und natürlichem kohlens. Baryt, wobei sich unter Mitwirkung des atmosphärischen Stickstoffs Cyanbaryum (3) bildet; die

(1) Vgl. auch Ruolz und Fontenay (Compt. rend. LII, 640), nach deren Angaben schon seit 1857 Gufsstahl ohne vorherige Cämentation mittelst Cyanüren fabricirt wird. — (2) Compt. rend. LII, 677; Instit. 1861, 125; Dingl. pol. J. CLX, 211. — (3) Margueritte und Sourdeval (Compt. rend. LII, 683; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 179) erinnern gelegentlich dieser Mittheilungen an ihre, früher bezüglich der Bildung von Cyanbaryum u. s. w. veröffentlichten Untersuchungen, vgl. Jahresber. f. 1860, 244.

Roheisen und Stahl.

Methode ist nach Caron ausgezeichnet, nur bedarf es zur vollendeten Verstahlung bestimmter, in der Abhandlung näher beschriebener Vorrichtungen. Caron fafst gelegentlich dieser Mittheilung die Resultate seiner bis hierher gemachten Untersuchungen in folgender Weise zusammen. Bei der gebräuchlichen Cämentation sei die Verstahlung immer durch ein Cyanür hervorgebracht, welches sich in den Cämentationskästen durch gegenseitige Einwirkung von Kohlenstoff, Stickstoff und den stets anwesenden Alkalien bilde; die Anwesenheit des Stickstoffs sei sonach unentbehrlich. Wenn es nun dennoch unter gewissen Verhältnissen möglich sei ohne Stickstoff zu cämentiren, so beweise dies eben, dafs der Stahl kein Stickstoffeisen sei. Bei der Cämentation müsse das Cämentirungsmittel eine gasförmige oder flüchtige, kohlenstoffhaltige, gleichzeitig aber bei der angewandten Temperatur nicht zersetzbare Verbindung sein, damit der in der letzteren enthaltene Kohlenstoff bis in die Poren des Eisens eindringen könne, wo dies Metall im Entbindungsmoment sich jenen aneigne. Der natürliche kohlens. Baryt, mit Holzkohle gemengt, sei wegen seiner Unveränderlichkeit und seiner Wirksamkeit ein für die Technik vorzugsweise geeignetes und sehr ökonomisches Cämentirungsmittel. — Caron (1) ist bei der Prüfung der von Fremy gegebenen Methode, dem Stahl durch Wasserstoffgas seine werthvollen Eigenschaften, also nach Fremy den Stickstoff zu entziehen, zu dem Resultate gelangt, dafs dies nur dann gelingt, wenn man unreinen Wasserstoff, namentlich aber Wasserdampf und Luft enthaltenden anwendet, in welchem Falle man aber den Stahl auch seines Kohlenstoffs beraubt. Ist der Wasserstoff vollkommen rein und trocken, so verliert der Stahl beim Glühen in demselben nichts von seinem Gewicht und ändert seine Eigenschaften nicht, die äufserst geringe Quantität

(1) Compt. rend. LII, 960; Instit. 1861, 165.

Roheisen und Stahl.

Stickstoff (weniger als $^1/_{35000}$ seines Gewichtes), welche ihm dabei entzogen wird, kann keineswegs als zur Constitution des Stahls nothwendig betrachtet werden. Caron vermuthet daher, Fremy habe bei seinen Versuchen mit feuchtem Wasserstoffgas operirt und dem Stahl daher auch den Kohlenstoff entzogen.

Auf eine gelegentlich von Fremy aufgeworfene Frage, ob seine Versuche über Verstahlung mit Leuchtgas nicht in der Technik könnten verwerthet werden, antwortet Gruner (1), dafs dies schon vor längeren Jahren mit Erfolg von Makintosh versucht sei, dafs aber bei dem Verfahren leicht Ueberkohlung eintrete (2). Man könne also durch Einwirkung des Leuchtgases allein nach Belieben Stahl oder Roheisen erhalten, je nach der angewandten Zeit oder Temperatur, und es sei, um Stahl zu erhalten, keineswegs nothwendig, auf das Stabeisen vorher Ammoniak einwirken zu lassen, um es mit Stickstoff zu verbinden. Das im Grofsen gereinigte Steinkohlengas enthalte allerdings immer Ammoniak und ein Einflufs desselben beim Cämentiren sei möglich, enthalte aber Stahl Stickstoff, so müsse solcher auch im Roheisen enthalten sein. Bekanntlich führe man beim gewöhnlichen Cämentiren das Schmiedeeisen stufenweise in Stahl und letzteren hernach in Roheisen über, und es entstände die Frage, in welchem Zeitpunkt der Operation und durch welche Reaction der anfangs absorbirte Stickstoff neuerdings das Eisen verlassen würde. Bei Anwendung von Leuchtgas könne der Stahl den Stickstoff aus jenem aufnehmen, aber wenn man Stahl, wie häufig, unter eisen- und manganhaltigen Schlacken puddle, dann sei sein Stickstoffgehalt nur erklärlich, wenn das zu puddelnde Eisen ihn schon vorher enthalte. Bezüglich der Möglichkeit, die Gegenwart des Stickstoffs im Stahl

(1) Compt. rend. LII, 681; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 89; Rép. chim. appliquée III, 179. — (2) Vgl. auch die Angaben von Saint-Cricq Casaux (Compt. rend. LII, 676).

Roheisen und Stahl.

nach Fremy's Methode nachzuweisen, bemerkt Gruner, daſs es nicht wohl erklärlich sei, wie bei einer gewissen Temperatur das Eisen dem Ammoniak Stickstoff entziehen und Wasserstoff freimachen, und bei derselben Temperatur Wasserstoff den Stickstoft vom Eisen lostrennen könne. — Zum Beweise, daſs Stahl und reines Roheisen sich nur durch verschiedene Verhältnisse derselben Elemente von einander unterscheiden, führt Gruner an, daſs das reine weiſse Roheisen sich wie Stahl härten und sogar schmieden lasse.

In einer weiteren Mittheilung faſst Fremy (1) nochmals die Resultate der Untersuchungen, welche Er bezüglich der Stahlbildung ausgeführt hat, zusammen und weist alsdann die Prioritätsansprüche, welche von manchen Seiten her gemacht wurden, mit den Worten zurück : daſs man wohl mit Hülfe stickstoffhaltiger Körper bisher cämentirt, die Nothwendigkeit des Stickstoffs indessen dabei nicht erkannt und den Stahl immerhin als ein Kohleneisen betrachtet habe. — Die Anhänger der alten Cämentationstheorie hätten zuerst gegen Ihn eingewandt, daſs in den Cämentationskästen, welche nichts als Eisen und Kohle enthielten, nicht ein stickstoffhaltiges Kohleneisen gebildet werden könne, Er habe diesen Einwurf leicht beseitigt, indem Er gezeigt habe, daſs der Stickstoff sowohl von der Luft, wie auch von der immer stickstofthaltenden Holzkohle geliefert werden könne; ebenso verhalte es sich bei der Cämentation mittelst Graphit. Was die Stahlbildung mit Hülfe gewisser stickstofffreier Kohlenwasserstoffe angehe, so habe Er niemals brauchbaren Stahl dadurch erhalten können (2). — Bezüglich des von Gru-

(1) Compt. rend. LII, 998; Instit. 1861, 174; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 90; Rép. chim. appliquée III, 229. — (2) Fremy (Compt. rend. LII, 761; Dingl. pol. J. CLX, 300; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 179) theilt auch mit, daſs es Ihm gelungen sei, Eisen vollkommen durch Rothglühen mit kohlens. Ammoniak zu cämentiren; ebenso be-

Roheisen und Stahl.

ner (1) gemachten Einwurfs, daſs sich Puddelstahl unter eisen- und manganhaltigen Schlacken, welche den Zutritt des Stickstoffs der Luft verhindern müſsten, bilden könne, erklärt Fremy, das Guſseisen enthalte viel mehr Stickstoff als im Stahl verbleiben dürfe und das Puddlen habe eben den Zweck, dem Guſseisen die schädlichen darin enthaltenen Substanzen zu entziehen und nur den Kohlenstoff und Stickstoff darin zu lassen. Guſseisen sei nicht lediglich eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff, sondern enthalte auſserdem in wechselndem Verhältnisse sehr viele andere, die Eigenschaften des Eisens mehr oder weniger modificirende Körper; von diesen sei der Kohlenstoff allerdings stets in der gröſsten Menge vorhanden, ob er aber der wirksamste sei, das müsse bezweifelt werden; Er habe Guſseisen ohne Kohlenstoff erhalten durch Vereinigung von Eisen mit geringen Mengen von Silicium, Schwefel, Phosphor und Arsen. Nach allem bisher von Ihm Dargelegten begreife Er nicht, wie man die *Nützlichkeit* (l'utilité) des Stickstoffs bei der Stahlbildung läugnen könne, man dürfe indessen niemals vergessen, daſs nach seinen ersten Mittheilungen es Stahlarten gebe, in welchen der Stickstoff ganz, oder zum Theil durch demselben analoge Körper ersetzt werden könne. — Die Vermuthung Caron's (2), daſs Fremy bei seinen Versuchen, dem Stahl den Stickstoff zu entziehen, feuchtes Wasserstoffgas angewendet habe, gesteht Letzterer zu, bemerkt aber, daſs dies mit Absicht geschehen sei; es sei Ihm nur um den Nachweis des Ammoniaks zu thun gewesen, Er habe indessen wohl gewuſst, daſs dabei der Stickstoff nicht allein entzogen würde, ohne daſs sich zugleich aus dem Kohlenstoff Cyanammonium bilde, daher rühre auch der groſse Verlust von 1 pC. Caron sei die Entstahlung gerade darum nicht gelungen,

wirke Chlorammonium die Stahlbildung bei Gegenwart von Kohle oder Leuchtgas. — (1) Vgl. S. 292. — (2) Vgl. S. 292.

Roheisen und Stahl.

weil er zu sorgfältig getrocknetes Wasserstoffgas angewandt habe, „denn ganz trockene Gase verlören bekanntlich ihre chemische Wirkung oft gänzlich“; aufserdem habe Caron bei einer so hohen Temperatur gearbeitet, bei welcher sich Ammoniak zerlege, sich also Stickstoff und Wasserstoff nicht vereinigen könnten. — Gruner's Einwurf, dafs Eisen nicht wohl bei derselben Temperatur aus Ammoniak Stickstoff aufnehmen und unter Einflufs von Wasserstoff wieder verlieren könne, hält Fremy die ebenfalls in anscheinendem Widerspruch stehende Thatsache entgegen, dafs rothglühendes Eisen Wassergas zersetzt, und dafs Eisenoxyd bei derselben Temperatur durch Wasserstoff desoxydirt wird. — Quantitative Bestimmungen über den Stickstoffgehalt des Stahls zu machen, sei Ihm wegen der Mangelhaftigkeit der Methoden unmöglich gewesen; aber selbst wenn die darin enthaltenen Mengen so gering seien, als man angebe, so dürfe man doch nicht glauben, dafs sie auf die Eigenschaften des Metalls keinen Einflufs ausübten; Stabeisen werde durch unwägbare Mengen von Schwefel rothbrüchig und $^{1}/_{10000}$ Wismuth oder Blei genügten, um Gold brüchig zu machen. Nach allem sei es Ihm unmöglich, einer Theorie beizustimmen, welche annehme, die Cyanüre wirkten bei der Cämentation nicht durch ihren Stickstoffgehalt, sondern nur als Träger des Kohlenstoffs, und dafs jene diese Eigenschaft einer gewissen Beständigkeit verdankten, durch welche sie erst den Kohlenstoff bei einer zur Stahlbildung geeigneten Temperatur verlören. Wenn diese Theorie richtig wäre, so müfsten alle kohlenstoffhaltigen Körper, welche der Rothgluth widerstehen könnten, sich zur Stahlbereitung qualificiren, Jedermann wisse aber, dafs durch Zusatz einer angemessenen Menge Kohle allein zu Stabeisen kein Gufsstahl erhalten werden könne. Zum Beweis, dafs die Stahlbildung einfach von der Natur des Körpers abhänge, welchen man auf das Eisen, der Stickstoff enthalten mufs, einwirken lasse, führt Fremy folgenden Versuch an: Ein Stab reinen Eisens

Roheisen und Stahl.

wurde in zwei gleiche Theile geschnitten, der eine mehrere Stunden in Ammoniakgas erhitzt und dann beide bei Rothgluth der Einwirkung von Leuchtgas in der Weise unterworfen, dafs das reine Eisen vor dem stickstoffhaltenden den Gasstrom erhielt; nach drei Stunden war das reine Eisen in ein weiches Gufsstück, das stickstoffhaltende ohne geschmolzen zu sein in Cämentstahl übergegangen.

Caron (1) erwiedert hierauf, dafs, wenn man, was indessen nicht erwiesen sei, in jedem Stahl einen geringen Stickstoffgehalt annehme, man doch nicht eher den Stahl als ein stickstoffhaltendes Kohleneisen betrachten dürfe, ehe es nicht bewiesen wäre, dafs man, wenn auch nur unvollkommen, durch Kohlenstoff allein nicht cämentiren könne; es sei Ihm aber gelungen, reines Eisen, zuvor nach Fremy's Verfahren im Wasserstoffstrom des Stickstoffes beraubt, durch Erhitzen in reinstem Grubengas in ein Product überzuführen, welches ausgeschmiedet, gereckt und abgelöscht werden konnte, hart wie Glas und nicht feilbar, kurz Cämentstahl war. Dasselbe Resultat erhalte man mit Leuchtgas (2) oder Terpentinöl, und ebenso gelinge es, Eisen mittelst Diamantpulver (3) in Stahl umzuwandeln. — Was die Anwesenheit des Stickstoffs in jedem Eisen betreffe, und man somit nach Fremy's Annahme immer mit stickstoffhaltendem Eisen operire, so habe einmal Fremy seine Behauptung durch keine Analysen unterstützt, und aufserdem sei es alsdann unbegreiflich, dafs sich Eisen durch reinen Kohlenstoff, wie Fremy behauptet, nicht cämentiren lasse. Nach Fremy's Mittheilungen sei der Stahl eine intermediäre Stufe zwischen Gufseisen und Eisen, da aber nach Ihm alle drei Eisenarten Stickstoff enthielten und über die Menge des Stickstoffgehaltes der-

(1) Compt. rend. LII, 1063; Instit. 1861, 182; vgl. auch Compt. rend. LII, 1153; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 92; Rép. chim. appliquée III, 229. — (2) Vgl. auch Compt. rend. LII, 635; vgl. auch S. 292. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 191.

selben gar nichts Bestimmtes bekannt sei, so entstehe die Frage, ob nicht allein die Differenz im Kohlegehalt die Eisenarten characterisire. — Wenn feuchter Wasserstoff dem Stahl gleichzeitig Stickstoff und Kohlenstoff entziehe und jener seine characteristischen Eigenschaften dadurch einbüſse, so sei damit doch noch nicht erwiesen, welcher von beiden entzogenen Stoffen nun der eigentlich zur Constitution des Stahls nothwendige gewesen; sein Versuch mit trockenem Wasserstoffgas beweise aber, daſs man dem Stahl den Stickstoff allein entziehen könne, ohne ihn seiner werthvollen Eigenschaften zu berauben.

Roheisen und Stahl.

Die Erwiederung Fremy's (1) auf diese Einwürfe läſst sich wie folgt zusammenfassen. Er behauptet zunächst, daſs kein Stahl existire, der lediglich aus Eisen und Kohlenstoff bestehe; daſs aller von Ihm untersuchte Stahl Silicium, Phosphor, Mangan und eine beim Behandeln mit Kupferchlorid hinterbleibende Stickstoff-Kohlenstoffverbindung (die eigentlich stahlbildende Materie), welche theilweise in Kali löslich sei, enthalten habe. Durch Vereinigung reinen Eisens mit reinem Kohlenstoff sei niemals Stahl erhalten worden; man habe bei den einschlägigen Versuchen niemals den Einflüssen der im Eisen enthaltenen anderen Elemente, welche man demselben niemals vollständig entziehen könne, wie den der Unreinigkeiten der Kohle, der Verbrennungsgase und der Luft, Rechnung getragen. Wenn Kohlenstoff allein gehörig die Stahlbildung bewirken könne, so müsse reines Kohlenwasserstoffgas (C_4H_4), welches beim Erhitzen gerade Kohlenstoff im Entstehungsmomente liefere, die Stahlbildung bewirken, dieſs sei Ihm indessen nicht gelungen. Der Stahl bilde sich unter dem doppelten Einfluſs von Kohlenstoff und Stickstoff, oder durch Einwirkung diesen ähnlicher Körper;

(1) Compt. rend. LII, 1162; Instit. 1861, 169; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 92; Rép. chim. appliquée III, 293.

Roheisen und Stahl.

man müsse daher von der Familie des Stahls reden, in welcher Kohlenstoff durch Silicium oder Bor, Stickstoff durch Phosphor ersetzt werde. Wenn Caron Cämentstahl durch Glühen von vorher mit feuchtem Wasserstoff behandelten Stabeisen in trockenem Grubengas erhalten habe, so müsse behauptet werden, das fragliche Eisen sei trotz des Glühens im Wasserstoff nicht frei von Stickstoff geworden. — In dem Stahl sei der Stickstoff ein wahres Constituens, er sei darin nicht an Titan, sondern an die in Kali partiell lösliche kohlenstoffhaltige schwarze Materie gebunden. Beim Behandeln des Stahls mit völlig trockenem Wasserstoff entziehe man jenem Spuren von Stickstoff, welche nicht zu seiner Constitution gehörten, und deſshalb werde auch der Stahl nicht verändert; verfahre man bei dem Einwirkenlassen des Wasserstoffs aber nach Seinen Angaben, so bewirke man eine vollkommene Entstahlung, der Stickstoff trete aus als Ammoniak, in der Form stickstoffhaltiger theerartiger Producte und als Cyanammonium. Unter gewissen Verhältnissen könne indessen Kohle allein Stahl erzeugen; das Stabeisen enthalte 99,5 pC. Eisen, der Stahl 99,2 pC.; die 0,5 pC. im Stabeisen enthaltenen fremden Bestandtheile seien stahlerzeugender Natur, und um wirklichen Stahl zu erhalten gelte es nur, die fehlenden 0,3 pC. noch hinzuzufügen, wie dieſs z. B. beim Cämentationsproceſs geschehe. Lasse man auf ein phosphorhaltiges oder stickstoffhaltiges Eisen ausschlieſslich Kohlenstoff einwirken, so erhalte man zuerst vorübergehend Stahl, dann aber leicht Guſseisen; daher könne stickstoff- und phosphorhaltiges Eisen des Handels mit Hülfe von Kohlenstoff allein keiner regelmäſsigen Stahlbereitung unterzogen werden; diese werde nur dann durch Kohle allein bewirkt und die Ueberkohlung vermieden, wenn man dem Eisen vorher hinreichend Stickstoff zugeführt habe. Stabeisen des Handels könne wie früher gezeigt, allein durch Einwirkung von Ammoniakgas in Stahl umgewandelt werden, es sei daher der

Einfluſs des Stickstoffs dabei auſser allem Zweifel. — Fremy theilt die im Eisen enthaltenen fremden Bestandtheile bezüglich der Stahlbildung in drei Klassen. Zu den eigentlich den Stahl constituirenden Stoffen zählt Er Kohlenstoff und Stickstoff und deren Substituenten; alle diese Stoffe können aber in zwei verschiedenen Formen vorhanden sein, einmal als wirklich constituirende, dann als unerhebliche, wie Kohlenstoff im Zustand von Graphit, Stickstoff als Stickstoffmetall, welches letztere durch Wasserstoff zersetzt werden kann. Als der Stahlbereitung nützliche Körper, welche im Stande sind den Stickstoff aufzuspeichern, betrachtet Fremy Wolfram und Titan, während endlich Schwefel und Arsen als schädlich wirkend bezeichnet werden. Fremy erklärt schlieſslich, daſs Er die alte Cämentationstheorie hauptsächlich deſshalb verwerfe, weil sie den sehr geringen anderen fremden Beimengungen des Stabeisens keine Rechnung trage, Beimengungen, welche, wie z. B. Silicium und Phosphor, eben so wichtig wie Kohlenstoff und Stickstoff seien.

Roheisen und Stahl.

Was nun den Einfluſs dieser fremden Beimengungen betrifft, so hat Caron (1) darüber aufklärende Versuche mitgetheilt. Nach diesen sind Phosphor und Schwefel der Stahlbereitung immer nachtheilig, aber das Silicium, welches sich in jedem Verhältniſs in Eisen löst, kann in demselben in relativ groſser Menge vorhanden sein, ohne die wesentlichen Eigenschaften desselben zu verändern, ja es kann ihm unter gewissen Verhältnissen besondere Eigenthümlichkeiten verleihen, die indessen in keiner Beziehung zu denen des Stahls stehen. — In dem Siliciumgehalt des Eisens liegt auch die Ursache, weſshalb einige Experimentatoren letzteres mittelst Kohlenoxydgas cämentiren konnten, während dieſs Anderen nicht gelang. Caron's Ver-

(1) Compt. rend. LII, 1190; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 94; Rép. chim. appliquée III, 295.

Roheisen und Stahl. suche erweisen, dafs diese Cämentation nur möglich ist mit unreinem, z. B. siliciumhaltigem Eisen; das Kohlenoxydgas wird durch das Silicium zersetzt, die gebildete Kieselerde scheidet sich vom schmelzenden Metall ab, während der Kohlenstoff mit demselben vereinigt bleibt. Dasselbe Verhalten würde wahrscheinlich auch Eisen zeigen, welches oxydable Metalle, wie Magnesium, Calcium, Aluminium enthielte. Aus dem Angeführten ergiebt sich auch, wefshalb bei dem Procefs des Feinmachens und Stahlpuddelns das Silicium zuerst verschwindet. — Der wesentliche Unterschied zwischen den Verbindungen des Eisens mit Schwefel, Phosphor oder Silicium und denen mit Kohlenstoff liegt darin, dafs jene in allen Verhältnissen dargestellt werden können und weder durch Ablöschen noch durch Aufheizen verändert werden, aufserdem durchweg für die Technik schlechte Producte liefern. Gufseisen und Stahl scheinen dagegen nur eine in höherer Temperatur hervorgebrachte Auflösung von Kohlenstoff in dem Eisen zu sein, aus welcher sich beim langsamen Erkalten, wie beim grauen Roheisen und aufgeheizten Stahl, der Kohlenstoff wieder ausscheidet, während er beim raschen Erkalten, wie beim weifsen Roheisen und abgelöschten Stahl, vereinigt bleibt. Der Kohlenstoff allein ist im Stande, dem Eisen diese Eigenschaften zu verleihen. — Caron (1) hat auch nochmals seine Versuche, Eisen mittelst reinem Kohlenwasserstoff zu cämentiren, wiederholt und gelangte abermals zu dem Schlufs, dafs zur Umwandlung des Stahls in Eisen Stickstoff nicht nothwendig sei, auf welche Behauptung Fremy (2) mit den von Ihm schon früher hervorgehobenen Argumenten erwiedert.

Wir stellen nun in dem Folgenden diejenigen Arbeiten zusammen, welche bezüglich des genauen Nachweises des

(1) Compt. rend. LII, 1246; Instit. 1861, 205. — (2) Compt. rend. LII, 1248; Instit. 1861, 206.

Stickstoffs und der anderen Beimengungen, wie Silicium, Schwefel u. s. w. im Eisen wie in den cämentirten Producten bekannt geworden sind. — Boussingault hat den Stickstoffgehalt des Stahls theils in der Gestalt von Ammoniak theils in freiem Zustande bestimmt. Bei dem ersten (1) Verfahren wurde rothglühendes Eisen mit Wasserdampf behandelt und in dem wieder verdichteten Wasser das Ammoniak bestimmt. Bei Anwendung von 42 Grm. und 13,66 Grm. Gufsstahl wurden 0,00023 und 0,00081 Grm. Ammoniak erhalten; während der ganzen Versuchsdauer enthielt der entweichende Wasserstoff Schwefelwasserstoff, woraus sich ergiebt, dafs Schwefel, wenigstens eine geringe Menge desselben, der Stahlbildung nicht hinderlich ist. Nach Despretz bereitetes Stickstoffeisen gab in gleicher Weise behandelt viel Ammoniak aus; das Verfahren reicht indessen zu genauen Bestimmungen nicht hin. — Versuche (2), bei welchen das Eisen unter Abschlufs der Luft in Säuren gelöst, die Lösung mit Kalilauge versetzt, destillirt und im Destillat das Ammoniak von Boussingault nach seiner früher bei der Analyse der Regenwasser (3) gegebenen Methode bestimmt wurde, ergaben das Anfangs unerklärliche Resultat, dafs, selbst wenn durch Wasserstoff reducirtes reines Eisen unter allen erdenklichen Vorsichtsmafsregeln angewendet wurde, die Flüssigkeit immer Ammoniak enthielt, während unter denselben Umständen Zink nicht die geringste Spur Ammoniak erzeugte. Boussingault (4) hat sich später überzeugt, dafs das Kali

Roheisen und Stahl.

(1) Compt. rend. LII, 1008; Instit. 1861, 177, 185; Dingl. pol. J. CLXI, 362; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 97; Rép. chim. appliquée III, 228; vgl. auch Fremy's Bemerkungen Compt. rend. LII, 1011; Instit. 1861, 186. — (2) Compt. rend. LII, 1249; Instit. 1861, 206; Dingl. pol. J. CLXI, 362; im Ausz. Zeitschr. analyt. Chem. I, 112; J. pr. Chem. LXXXIV, 97; Rép. chim. appliquée III, 297; vgl. auch Fremy's Bemerkungen Compt. rend. LII, 1251; Instit. 1861, 206. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 657. — (4) Compt. rend. LIII, 5; Dingl. pol. J. CLXI, 365; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 31; Zeitschr. analyt. Chem. I, 114.

Roheisen und Stahl.

nach dem Ausglühen, und zwar nach der dabei angewendeten Temperatur, fast immer wechselnde Mengen von Nitrit und Nitrat enthält, und dafs reines Eisenoxydulhydrat mit gelöstem salpeters. Kali und einem Ueberschufs von Kali erhitzt, stets ein ammoniakhaltendes Destillat liefert; aus Eisenchlorid mittelst nitrathaltendem Kali gefälltes Eisenoxydhydrat liefert kein Ammoniak beim Erhitzen. Boussingault hat aus dem angegebenen Grunde bei seinen Versuchen das Kali durch reinen Aetzkalk ersetzt und nun völlig brauchbare, mit den unter Anwendung der weiter unten anzugebenden scharfen Methode übereinstimmende Resultate erhalten (1). Reines reducirtes Eisen ergab keinen Stickstoffgehalt; weiches Eisen nach der Behandlung mit feuchtem Wasserstoffgas 0,000050; Claviersaiten 0,000070 bis 0,000086; Stahl von Kanonenringen 0,000070 pC. Stickstoff. — Das schon angedeutete, sehr genaue, indessen etwas umständliche Verfahren von Boussingault (2) besteht in der Bestimmung des Stickstoffs im freien Zustande. Das Eisen wird in einem Verbrennungsrohr mit dem etwa 30fachen Gewichte Zinnober, nachdem vorher durch trockene Kohlensäure alle Luft aus dem Rohr vertrieben ist, geglüht und das Gas über Quecksilber aufgefangen, indem man die Kohlensäure durch Kalilauge absorbiren läfst; nach vollendeter Zersetzung, bei welcher das Eisen in Magnetkies übergeht, wird der noch im Rohr befindliche Stickstoff wieder mittelst eines Kohlensäurestroms ausgetrieben. Nach Despretz' Verfahren dargestelltes Stickstoffeisen ergab nach dieser Methode 0,02660 pC. Stickstoff, nach der vorigen 0,02655 pC.; Gufsstahl auf nassem Wege untersucht 0,00042, nach der eben beschriebenen Methode 0,00057 pC. Stickstoff.

(1) Der in der ungelöst bleibenden kohligen Substanz sich findende Stickstoff wurde mittelst Natronkalk nach der gewöhnlichen Methode bestimmt. — (2) In der S. 302 Note (2) angef. Abhandl.

Rohelsen und Stahl.

Mène (1) empfiehlt als beste Methode zur genauen Analyse der Eisenarten eine Methode von Regnault (2), nach welcher das gepulverte Metall mit Kupferoxyd verbrannt werde. Der Stickstoffgehalt wurden im Volum durch Erhitzen des bei der Verbrennung sich bildenden Stickoxyds mit Kalium bestimmt. In „verbranntem" Eisen von den Creuzothütten wurden 1,6103 pC. Stickstoff gefunden; in einem graphitreichen Gufseisen fiel der Gehalt an Stickstoff sehr abweichend aus, je nachdem derselbe durch Zersetzung des Stickoxyds mit Kalium (0,3773) oder durch Behandeln mit Schwefelsäure (0,6822) oder Salzsäure (0,7855) oder Jod (0,5537) bestimmt wurde. Bezüglich der Ermittlung der anderen Bestandtheile verweisen wir auf die Abhandlung und bemerken nur noch, dafs auch Mène beobachtete, dafs Eisenstückchen, welche beim Rothglühen in Wasserstoff Ammoniak ergeben hatten, beim nachherigen Auflösen in einer Säure der Lösung doch noch einen Ammoniakgehalt ertheilten.

Bouis (3) hat zur Bestimmung des Stickstoffs das Eisen in sorgfältig getrocknetem Wasserstoffgas geglüht. Bei diesen Versuchen gaben alle Stahlarten Ammoniak aus, aber niemals entzog der Wasserstoff den Stickstoff vollständig, wenn das Eisen nicht sehr fein vertheilt war. Sehr kleine Mengen Stickstoff enthielten die in Säuren unlöslichen Rückstände und etwas Ammoniak auch die sauren Lösungen. 8,522 Grm. Stahlspirale von Krupp gaben in 3 Stunden 0,00085 N bei Anwendung unreinen und schlecht getrockneten Wasserstoffs; 21,340 Grm. desselben Stahls vorher mit Aether gewaschen gaben in 5 Stunden 0,00011 N;

(1) Compt. rend. LII, 1192; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 96; Rép. chim. appliquée III, 300. — (2) Regnault (Berzelius' Jahresber. XX, 187) hat das gepulverte Eisen mit chroms. Bleioxyd und chlors. Kali verbrannt und erst später ist von Kudernatsch (J. pr. Chem. XL, 499) das obige Gemenge durch reines Kupferoxyd ersetzt werden. — (3) Compt. rend. LII, 1195; Dingl. pol. J. CLXI, 360; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 96; Rép. chim. appliquée III, 299.

197,510 Grm. Gufsstahlklingen lieferten in $11^1/_2$ Stunden 0,00059 N, 180,130 Grm. derselben in 7 Stunden 0,00037 N; 148,200 Grm. Klingen in $5^1/_2$ Stunden 0,00031 N; 25,00 Grm. feine Spähne von Gufsstahl von Jackson lieferten in $11^1/_2$ Stunden 0,00058 N; 17,85 Grm. Wootz-Stahl in feinen Spähnen in $11^1/_2$ Stunden 0,0012 N; 194,21 Grm. Klingen von Stabeisen mit einer Oberfläche von 200 Quadrat-Centimeter gaben in $3^1/_2$ Stunden 0,0018 N.; 67,915 Grm. Carden-Draht, 350 Meter lang, in 16 Stunden 0,0014 N; 150,0 Grm. weifsen Gufseisens in kleinen Bruchstücken in 4 Stunden 0,0015 N; und endlich 140,07 Grm. grauen Gufseisens in 12 Stunden 0,000 N. — Bouis hat gelegentlich dieser Untersuchungen auch die Einwirkung lang andauernder hoher Temperaturen auf andere Metalle bei Anwesenheit von Wasserstoff geprüft. Eisenbarren und Kupferspiralen wurden nach einigen Stunden zerbrechlich; reines Silber unter gleichen Umständen so mürbe, dafs man es mit dem Finger zu Pulver zerreiben konnte. Wird Stahl der Einwirkung von Wasserstoffgas sehr lange ausgesetzt, so behält er nach dem Ablöschen seine Dehnbarkeit.

Ammonium-eisen.

Das seit einigen Jahren vielfach angewandte Verfahren, gravirte Kupferplatten galvanoplastisch mit einem dünnen Eisenüberzug zu versehen, giebt nach H. Meidinger (1) unter Umständen Veranlassung zur Bildung einer Eisenammoniumverbindung. Aus der Lösung eines einfachen Eisenoxydulsalzes (FeCl oder FeO, SO_3) gelingt es nur sehr schwer, Eisen durch den galvanischen Strom als weifses Metall zu fällen (2); wird dem Eisensalz jedoch eine gewisse Menge eines Ammoniaksalzes (gewöhnlich Salmiak) zugesetzt, so erhält man leicht einen blanken, polirtem Stahl

(1) Aus den Verhandlungen des naturw.-med. Vereins zu Heidelberg v. 12. Juli 1861 in N. Jahrb. Pharm. XVII, 295; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 695; Chem. Centr. 1862, 78; Dingl. pol. J. CLXIII, 283. — (2) Vgl. auch C. Stammer's Mittheilungen (Dingl. pol. J. CLXI, 303) über auf galvanischem Wege niedergeschlagenes Eisen.

ähnlichen Niederschlag, der im dünnen Zustande sehr fest auf der Unterlage sitzt, aber wenn er dicker wird leicht in spröden Schuppen abspringt. Bei sehr starkem Strom oder sehr kleinem Pol entwickelt sich viel Wasserstoff und der Niederschlag erscheint bei einer gewissen Dicke porös und schwammig. Wird dieser gewaschen und über Aetzkali getrocknet, so riecht er lange Zeit hindurch intensiv nach Ammoniak, beim Glühen des Metalls wird der Geruch lebhafter und verschwindet alsdann; beim Kochen mit Wasser entwickelt der gepulverte Niederschlag reichlich Wasserstoffgas. Meidinger nimmt an, dafs in dem Niederschlag das Eisen mit einer gewissen, jedoch sehr geringen Menge Ammonium zu einer stahlähnlichen Verbindung legirt sei; die Analyse eines stark nach Ammoniak riechenden Niederschlags ergab einen Gehalt von höchstens 1,5 pC. Ammonium (1).

Eisenoxydulsalze.

Bei Seinen auf S. 153 mitgetheilten Untersuchungen über das Verhalten der Untersalpetersäure zum Kupferoxydul hatte Lenssen der Angabe von Péligot, dafs Stickoxyd mit Eisenoxydul eine schwarze Verbindung bilde, widersprochen und glaubte annehmen zu müssen, dafs die Eisenoxydullösungen, ebenso wie die des Kupferoxyduls, nur durch Untersalpetersäure eine Farbenveränderung erlitten. W. Kalle und W. Prickarts (2) haben die von Lenssen angestellten Versuche wiederholt und diese bezüglich des Verhaltens der Kupferoxydullösungen bestätigt, das Verhalten von Eisenoxydullösungen gegen Stickoxyd fanden sie aber ganz mit den Angaben von Péligot übereinstimmend. Lenssen war der Ansicht,

(1) H. Krämer (Arch. Pharm. [2] CV, 284; Chem. Centr. 1861, 778; Dingl. pol. J. CLX, 444) hält das in angegebener Weise reducirte poröse Metall für Stickstoffeisen, und zwar erhielt Er bei einer Probe einen Gehalt von 1,49 pC. Stickstoff; auch stimme das auf galvanischem Wege erhaltene Eisen mit dem durch Ueberleiten von Ammoniakgas über glühenden Eisendraht dargestellten in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich überein. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. I, 24.

dafs die Zersetzbarkeit der Untersalpetersäure durch Wasser der Grund sei, wefshalb man die Reaction in concentrirten und stark sauren Lösungen leichter erhalte, als in verdünnten; nach W. Kalle und W. Prickarts tritt die dunkelbraune Färbung auch in neutralen und stark verdünnten Eisenoxydullösungen deutlich hervor, wenn man Stickoxydgas einleitet, und man wendet bei der Prüfung auf Salpetersäure nur defshalb stark saure und concentrirte Eisenoxydullösungen an, damit die Salpetersäure aus ihren Salzen abgeschieden und dann schneller in Stickoxyd verwandelt werden kann.

Eisenoxydsalze.

Heydenreich (1) hat die Löslichkeit des durch Fällen von schwefels. Eisenoxyd mit phosphors. Natron erhaltenen, und nach dem Trocknen, nach Seiner Bestimmung, Fe_2O_3, PO_5 zusammengesetzten Salzes näher untersucht. Es löst sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure, ebenso in Citron- und Weinsäure, in letzteren zu grünen Flüssigkeiten; dagegen löst es sich nicht in Phosphorsäure und phosphors. Natron. Die leicht entstehende Lösung in weins. Ammoniak zerlegt sich beim Kochen, eine Gallerte bildend. In citrons. Natron, besonders aber neutralem citrons. Ammoniak löst es sich leicht; die letztere Lösung hinterläfst auf Glas aufgestrichen nach dem Trocknen bräunlich-grüne Schuppen, die sich in kaltem Wasser lösen und angenehm salzig schmecken; sie enthalten 10 pC. Wasser, 44 pC. phosphors. Eisenoxyd und 46 pC. citrons. Ammoniak. Heydenreich empfiehlt die medicinische Anwendung dieses Salzes.

R. Wildenstein (2) hat würfelförmige, vollkommen reine, wasserhelle Krystalle von salpeters. Eisenoxyd, welche sich sehr langsam aus einer nur sehr wenig freie Säure haltenden grofsen Quantität s. g. salpeters. Eisenbeize (bereitet durch Sättigen von wenig verdünnter Salpeter-

(1) Chem. News IV, 158. — (2) J. pr. Chem. LXXXIV, 243; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 148.

säure mit Eisen und Abdampfen der Lösung bis auf 48 bis 50° B.) abgeschieden hatten, untersucht und die früher von S. Hausmann (1) für dieselben gegebene Zusammensetzung $Fe_2O_3, 3\,NO_5 + 12\,HO$ bestätigt gefunden.

Eisenoxydsalze.

Scheurer-Kestner (2) hat Untersuchungen veröffentlicht über eine neue Klasse von Eisensalzen und über die sechsatomige Natur des Eisens. Die neuen Salze werden manchmal krystallisirt erhalten, wenn man eine Mischung geeigneter Verhältnisse von Eisenoxydhydrat mit einer einatomigen Säure (Salpetersäure, Essigsäure, Salzsäure) mehrere Tage bei 40° C. auf einander reagiren läfst; die so dargestellten Verbindungen sind sehr unbeständig, ihre Lösungen zersetzen sich schon beim Erhitzen über + 40°. Eine zweite Methode, nach welcher man die Salze in einer zum Krystallisiren sogleich hinreichend concentrirten Lösung erhält, besteht darin, dafs man die betreffende Säure mit einem Eisenoxydulsalz in sehr concentrirter Lösung oder im trockenen Zustande zusammenbringt, und das Gemisch durch Salpetersäure oxydirt. Nach einer dritten Methode endlich läfst man die nach einer der früheren Methoden erhaltenen Salze auf einander einwirken, oder verbindet eine Säure mit einem basischen Eisenoxydsalz, welches eine andere Säure enthält. Indem wir bezüglich der genaueren Angaben über die Darstellung der einzelnen Salze auf die Abhandlung verweisen, müssen wir uns begnügen, hier die Zusammensetzung und Eigenschaften jener anzugeben. Dargestellt wurden :

$$\text{I. } \left.\begin{array}{c} Fe^{VI} \\ (C_4H_3O_2)_4 \\ (NO_4)_2 \end{array}\right\} O_{12} + 12\,HO \qquad \text{II. } \left.\begin{array}{c} Fe^{VI} \\ (C_4H_3O_2)_2 \\ (NO_4)_4 \end{array}\right\} O_{12} + 16\,HO$$

$$\text{III. } \left.\begin{array}{c} Fe^{VI} \\ (C_4H_3O_2)_2 \\ (NO_4) \\ H \end{array}\right\} O_{12} + 8\,HO \qquad \text{IV. } \left.\begin{array}{c} Fe^{VI} \\ (C_4H_3O_2)_3 \\ (NO_4) \\ H_2 \end{array}\right\} O_{12} + 4\,HO$$

$$\text{V. } \left.\begin{array}{c} Fe^{VI} \\ (C_4H_3O_2)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} O_{10}Cl_2 + 4\,HO$$

(1) Jahresber. f. 1853, 371. — (2) Compt. rend. LIII, 653; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 422; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 95; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 33.

I. Tetraceto-disalpeters. Eisenoxyd, bildet feine blutrothe Nadeln, manchmal 1 Cent. lange grad-rhombische Prismen. Sie bilden sich durch Oxydation von essigs. Eisenoxydul mit Salpetersäure; durch Behandeln von drittelsalpeters. Eisenoxyd mit Essigsäure oder durch Wechselwirkung von essigs. Eisenoxyd und salpeters. Eisenoxyd. II. Diaceto-tetrasalpeters. Eisenoxyd wird in schiefrhombischen Prismen erhalten durch Einwirkung von Essigsäure auf $^2/_3$ salpeters. Eisenoxyd, oder durch Behandeln von Eisenoxydhydrat mit einem Gemisch der constituirenden Säuren. III. Tetraceto-monosalpeters. Eisenoxyd erhält man durch Reaction der beiden Säuren auf Eisenoxydhydrat, oder durch Verbindung von 1 Mol. essigs. Eisenoxyd mit 1 Mol. drittel-salpeters. Eisenoxyd, in harten, glänzend rothbraunen, grad-rhombischen Prismen. IV. Triaceto-monosalpeters. Eisenoxyd bildet sich durch Einwirkung eines in geeigneten Verhältnissen bereiteten Gemisches der Säuren auf Eisenoxydhydrat und krystallisirt in dem rothen Blutlaugensalz ähnlichen schief-rhombischen Prismen. Das Salz V. endlich wurde erhalten durch Behandeln von Eisenoxydhydrat mit einem Gemenge von Essigsäure und Salzsäure, oder durch Oxydation von in Essigsäure gelöstem Eisenchlorür mit Salpetersäure. Es bildet bei auffallendem Lichte schwarz, bei durchfallendem roth erscheinende Krystalle. Scheurer-Kestner glaubt, dafs die von Ihm dargestellten Salze einen Beweis für die von Wurtz ausgesprochene Ansicht, dafs das Atom des Eisens = 112 und sechsatomig sei, abgäben.

Kobalt- und Nickelverbindungen.

Beim Mischen einer Lösung von salpeters. Kobaltoxyd zu gelöstem zweifach-kohlens. Natron entsteht nach F. Field (1) zuerst eine violette Lösung, welche einige Zeit, ohne dafs Zersetzung eintritt, gekocht werden kann. Durch Zufügen einer gröfseren Menge von Kobaltsalz zur

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 48, 70; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 92.

Kobalt- und Nickelverbindungen.

Lösung bildet sich ein rosenroth gefärbter Niederschlag, der durch Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit kaum verändert wird; beim Kochen des ausgewaschenen, hartnäckig kohlens. Natron zurückhaltenden Niederschlags mit Wasser nimmt er eine braune Farbe an. Die beim Mischen von salpeters. Kobaltoxydul mit überschüssigem einfach-kohlens. Natron entstehende Fällung ist blau, ebenso beständig und schwer vom kohlens. Natron zu befreien wie das rosenrothe Salz. Beim 10stündigen Kochen mit Wasser wurde der blaue Niederschlag braun und schliefslich schwarz und zeigte nun die Zusammensetzung 2 CoO, CO_2, 3 CoO, HO + aq. + Co_2O_3, HO. Bringt man salpeters. Kobaltoxydul zu einer mit wenig unterchlorigs. Natron versetzten Lösung von zweifach-kohlens. Natron, so entsteht, ohne dafs Kohlensäure entwickelt wird, eine hellgrüne Flüssigkeit von grofsem Färbevermögen, welche, wenn nicht zu concentrirt, vier Stunden, ohne dafs Zersetzung eintritt, gekocht werden kann. — *Die Nickelsalze* verhalten sich im Allgemeinen gegen überschüssiges kohlens. Natron wie die Kobaltsalze; es gelingt nicht, durch Kochen der kohlens. Verbindungen mit Wasser reines Nickeloxyd darzustellen, man erhält stets nur ein sehr basisches Salz.

Gentele (1) hat über Bereitung von phosphors. Kobaltoxydul-Zinkoxyd und dessen Anwendung als Porcellanfarbe berichtet. Setzt man zu einer Lösung von phosphors. Natron erst schwefels. Zinkoxyd, dann schwefels. Kobaltoxydul, doch so, dafs das phosphors. Natron überschüssig bleibt, so erhält man einen erst grünen, bei weiterem Zusatz des Kobaltsalzes tief blau werdenden Niederschlag, welcher nach dem Waschen dunkelblau mit einem Stich in's Rothe ist, nach dem Glühen aber rein blau erscheint. Bei 30° getrocknet ergab seine Analyse die Zu-

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 58; Chem. Centr. 1861, 288; Dingl. pol. J. CLXII, 43.

Kobalt- und Nickelverbindungen.

sammensetzung $3\,(3\,ZnO, PO_5 + 3\,HO) + 3\,CoO, PO_5 + 3\,HO$.

Vorster (1) hat Untersuchungen bekannt gemacht über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde des Nickels und Kobalts. Nickeloxyd wird durch darüber geleitetes Ammoniak in starker Hitze schnell, bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur langsam aber vollständig zu gelbgrauem Oxydul reducirt. In stärkerer Hitze hinterbleibt schwarzes feinzertheiltes metallisches Nickel, welches sich beim Glühen in Wasserstoff ohne Gewichtsveränderung in grauen Nickelschwamm verwandelt. Nickeloxyd wird, mit Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen, bei 150° langsam zu Oxydul reducirt, wahrscheinlich in Folge einer Bildung von Salpetersäure. — Kobaltoxyd wird durch darüber geleitetes Ammoniakgas in starker Hitze erst zu braungelbem Kobaltoxydul, dann allmälig zu metallischem Kobalt reducirt. Kobaltoxyd führt in starker Hitze darüber geleitetes Ammoniak in salpeters. Ammoniak über. Ammoniak in gelinder Hitze bei einer Temperatur über Kobaltoxyd geleitet, bei welcher es demselben 14 bis 16 pC. Sauerstoff entzieht, läfst an der Luft verglimmende Producte; ist die Sauerstoffentziehung geringer oder bedeutender, so resultiren an der Luft unverändert bleibende Körper. Kobaltchlorür liefert bei Luftzutritt in Ammoniak erhitzt Kobaltoxyd, bei Luftabschlufs metallisches Kobalt (2). Weder Kobaltoxyd noch dessen Hydrat werden, mit wässerigem oder weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, verändert. Sowohl Nickeloxydhydrat wie Kobaltoxydhydrat werden von trockenem Ammoniakgas bei 170° nicht angegriffen. Metallisches Nickel und Kobalt zersetzen darüber geleitetes Ammoniakgas in Wasserstoff und Stickstoff. Die Bildung

(1) Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde von Nickel und Kobalt (Inauguraldissertation), Göttingen 1861. — (2) Vgl. S. 284 Fremy's Angabe.

von Stickstoffverbindungen der genannten Metalle wurde demnach überall nicht beobachtet.

H. Schiff (1) hat eine vorläufige Mittheilung zur Geschichte der ammoniakalischen Kobaltbasen gemacht und Betrachtungen über deren Constitution, wie auch über die der Verbindungen des Ammoniaks mit Kupfersalzen angefügt; bezüglich ersterer sind von Weltzien (2) Prioritätsansprüche geltend gemacht worden. Weitere Mittheilungen über die genannten Verbindungen sind im nächsten Jahresberichte zu besprechen.

Kupfer.

Bezüglich einer Untersuchung von O'Neill (3) über die Veränderungen der Dichtigkeit, welchen gewalztes Kupfer beim Hämmern und Ausglühen unterliegt, verweisen wir auf die Abhandlung.

Zur Darstellung von fein zertheiltem Kupfer schüttelt man nach H. Schiff (4) eine gesättigte Lösung von reinem Kupfervitriol, welcher man noch eine mäfsige Menge überschüssigen, grobgepulverten Salzes zugesetzt hat, in einem dickwandigen Fläschchen mit granulirtem Zink. In dem Mafse als letzteres das Kupfer aus der Lösung abscheidet, löst sich von dem Kupfersalz wieder auf, welches wieder zersetzt wird u. s. w., während welchen Processes eine bedeutende Erwärmung des Gemenges statt hat. Das abgeschiedene Kupfer wird mit luftfreiem Wasser gewaschen und darauf unter möglichstem Luftabschlufs ohne Anwendung von Wärme getrocknet (5).

Kupferverbindungen.

Im Anschlufs an die im vorigen Jahresberichte S. 194 mitgetheilten Untersuchungen über basisch-kohlens. Kupfer-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 124; Compt. rend. LIII, 410; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 8; die Betrachtungen über die Kupferverbindungen finden sich nur in den beiden zuletzt genannten Abhandlungen. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 247; Bull. soc. chim. 1862, 17. — (3) Chem. News III, 174. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 89; Dingl. pol. J. CLX, 316. — (5) Käufliches Zink darf bei dieser Darstellung wohl nicht angewendet werden, weil das erhaltene Kupfer sonst durch die in jenem vorhandenen und in säurehaltigem Wasser unlöslichen fremden Stoffe verunreinigt würde. Vgl. auch S. 274.

Kupferverbindungen.

oxydsalze hat F. Field (1) jetzt Folgendes veröffentlicht. Das blaue kohlens. Kupferoxyd (Azurit 3 CuO, 2 CO_2 + HO) wird ebenso wie der künstliche oder natürliche Malachit durch Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung und Abscheidung von Kupferoxyd zersetzt. Der Azurit löst sich in einer heifsen concentrirten Lösung von zweifach-kohlens. Natron und die Flüssigkeit liefert bei längerem Kochen einen grünen Niederschlag, welcher Kupferoxyd in demselben Verhältnifs wie der Malachit enthält. Fügt man schwefels. Kupferoxyd zu einem Gemisch von anderthalbfach-kohlens.- und schwefligs. Natron, so entsteht kein Niederschlag. Field räth, beim Fällen des Kupfers als Oxyd sich statt des Aetzkali's des unterchlorigs. Natrons zu bedienen, da sich der dabei erhaltene Niederschlag rascher absetze und viel leichter auswaschen lasse, wie der durch Aetzkali hervorgebrachte.

Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine nicht bis zum Sieden erhitzte Lösung von essigs. Kupferoxyd entsteht, nach Parkmann (2), wie auch schon Péan de Saint-Gilles (3) gefunden, zuerst ein gelber Niederschlag, der sich beim weiteren Einleiten wieder löst, worauf sich viel kleine, glänzend rothe Krystalle der von Rammelsberg (4), Rogojski (5) und Péan de Saint-Gilles untersuchten Verbindung $Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2 + 2 HO$ absetzen. Der gelbe Niederschlag, den man auch durch Zumischen von wässeriger schwefliger Säure zu gelöstem essigs. Kupferoxyd, welches wenig oder keine freie Säure enthält, darstellen kann, zeigt nach dem Trocknen einen glänzend grünlichen Strich, ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht mit grüner Farbe in schwefliger Säure; diese Lösung läfst das genannte rothe Salz fallen; Essig-

(1) In der S. 308 angef. Abhandl. — (2) In der S. 126 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1853, 373. Vgl. auch die Untersuchungen von Döpping u. A. Jahresber. f. 1851, 365. — (4) Pogg. Ann. LXVII, 397; Berzelius' Jahresber. XXVI, 206. — (5) Jahresber. f. 1851, 367.

säure wirkt ähnlich. Mit Schwefelsäure zusammengebracht ergiebt sie viel schweflige Säure, durch Kalilauge wird das Salz in eine glänzend-grüne, unlösliche Substanz, 2 CuO, 3 HO, verwandelt, welche bei langem Waschen ihre grüne Farbe verliert und endlich in gewöhnliches Kupferoxydhydrat übergeht. Für die gelbe Verbindung fand Parkmann die Zusammensetzung 2 CuO, SO_3 + 3 HO, und er hält sie für identisch mit dem früher von Böttinger (1) beschriebenen Salz; nach der erwähnten Untersuchung von Péan de Saint-Gilles kommt ihr die Formel Cu_2O, SO_3 + CuO, SO_3 + 5 HO zu.

Quecksilber und Verbindungen desselben.

J. Regnauld (2) hat seine im vorigen Jahre begonnenen Untersuchungen (3) über die Amalgame und den Ursprung ihrer chemischen Eigenschaften fortgesetzt. Indem wir bezüglich der näheren Angaben auf die Abhandlung verweisen, fassen wir hier nur die Schlüsse, zu welchen die Untersuchungen geführt haben, zusammen. Jedesmal, wenn ein Metall amalgamirt wird, ändert es seinen Platz in der electrischen Reihe; das Ergebnifs kann selbst bei nebeneinander stehenden Metallen ein entgegengesetztes sein, da es gleichzeitig von dem chemischen Verhalten und der latenten Schmelzwärme des Metalls abhängt. Tritt während der Verbindung des Metalls mit dem Quecksilber eine Temperaturerniedrigung ein, d. h. hat das Amalgam eine gröfsere Constitutionswärme als das Metall, so steht das Amalgam in der Spannungsreihe höher als das Metall, es wird positiver; hierher gehören Zink, Blei, Zinn, Eisen (4), Nickel, Kobalt u. s. w. Bildet sich das Amalgam

(1) Ann. Ch. Pharm. LI, 410; Berzelius' Jahresber. XXV, 219. — (2) Compt. rend. LII, 533; Instit. 1861, 103, 129; J. pharm. [3] XXXIX, 279; N. Arch. ph. nat. XI, 265; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 670; Dingl. pol. J. CLXII, 75. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 194. — (4) Bezüglich des Eisenamalgams ist Joule (Phil. Mag. [5] XXII, 554) zu demselben Resultat gelangt. Joule hat auch Versuche über das Verhalten einiger Amalgame unter starkem Druck bekannt gegeben.

unter Erhitzung, so ist dasselbe negativer als das Metall, wie z. B. die Amalgame von Kalium, Natrium und Cadmium.

Das im Handel vorkommende ziegelrothe Quecksilberoxyd fand Nordenskiöld (1) rhombisch-krystallisirt, mit Bleioxyd isomorph; die durch Vorwalten von $\infty\bar{P}\infty$ gebildeten Tafeln waren begrenzt von $0P \,.\, \infty P \,.\, \infty\bar{P}\,{}^1\!/_3 \,.\, \infty\bar{P}\,{}^1\!/_2 \,.\, \infty\bar{P}\,{}^2\!/_3 \,.\, \infty\bar{P}\,{}^4\!/_3 \,.\, \breve{P}\infty \,.\, {}^1\!/_3\breve{P}\infty \,.\, {}^1\!/_2\breve{P}\infty \,.\, {}^2\!/_3\breve{P}\infty \,.\, {}^4\!/_3\breve{P}\infty \,.\, 2\breve{P}\infty$. Axenverhältnifs a : b : c (c die Hauptaxe) = 1 : 0,6522 : 0,9459.

Für die aus einer verdünnten salpeters. Quecksilberoxydlösung durch verdünntes, nicht überschüssiges Ammoniak gefällte Verbindung, war bisher die Formel Hg, $NH_2 + 2\,HgO, NO_5$ angenommen worden (2). C. Lea (3) hat sich für die Formel $\left.\begin{matrix}Hg_3\\H\end{matrix}\right\}NO, NO_5 + 2\,HO$ ausgesprochen, welche aufser ihrer gröfseren Einfachheit auch besser mit den vorhandenen Analysen stimme.

Silber- und Goldverbindungen.

F. Field (4) hat Versuche über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in gewissen Lösungen bekannt gemacht. Sehr verdünnte Lösungen der den Silberverbindungen entsprechenden Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle üben auf jene nur eine geringe lösende Wirkung aus, dagegen wirken concentrirte Lösungen, besonders der Jodide, sehr lösend. Gegenüber den Angaben (5), dafs Jodsilber in concentrirter Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung ziemlich reichlich löslich sei, hat Field gefunden, dafs es in den genannten Lösungen in der Kälte unlöslich sei; beim Kochen lösen sich Spuren, die sich beim Erkalten wieder abscheiden. Dagegen löst

(1) In der S. 184 angef. Abhandl. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 554. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXII, 374. — (4) Chem. News III, 17; im Ausz. Rép. chim. pure III, 186; Dingl. pol. J. CLX, 288; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 126. — (5) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 618.

Silber- und Goldverbindungen.

sich das Jodsilber reichlich in concentrirter Jodkaliumlösung; wird die erhaltene Lösung mit Wasser vermischt, so entsteht sofort ein Niederschlag und in dem Filtrat zeigt Schwefelammonium kein Silber an. Bromsilber ist in concentrirter Bromkaliumlösung weniger löslich, und noch weniger löslich ist Chlorsilber in Chlorkalium. Jod- und Bromsilber, wenn sie in viel Wasser suspendirt sind, lösen sich in unterschwefligs. Natron nicht so leicht, wie man gewöhnlich annimmt; aus diesen Lösungen werden auf Zusatz von Jodkalium oder Bromkalium die entsprechenden Silberverbindungen wieder ausgeschieden. Chlorsilber, welches sich leichter in unterschwefligs. Natron löst, wird durch Zusatz von Chlorkalium nicht wieder ausgefällt, Jodkalium oder Bromkalium fällen aus dieser Lösung Jod- oder Bromsilber.

Ueber die Darstellung von reinem Goldchlorid und der in der Photographie Anwendung findenden Doppelsalze des Goldes hat J. Schnaufs (1) Mittheilungen gemacht.

A. Matthiessen hatte gelegentlich einer früheren Untersuchung (2) beobachtet, dafs die Gold-Zinnlegirungen sehr zur Krystallisation geneigt sind, und geschlossen, dafs einige derselben chemische Verbindungen seien (3). A. Matthiessen und M. v. Bose (4) haben nun versucht, ob sich diese Verbindungen aus den geschmolzenen Metallen krystallisirt erhalten liefsen. Die in den angemessenen Verhältnissen abgewogenen Metalle wurden in einem Tiegel zusammengeschmolzen, während eine Gasflamme auf die Oberfläche der Schmelze spielte, um die Oxydation des Zinns zu verhindern. Nach dem Schmelzen wurde die untere Lampe, aber nicht die obere Flamme, weggenommen und die Legirung abkühlen gelassen bis die Oberfläche fest zu werden begann, worauf man die

(1) Dingl. pol. J. CLXI, 202. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 112. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 115. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XI, 433; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 319.

flüssige Legirung von den gebildeten Krystallen abgofs. Aus den Analysen der, unter Anwendung verschiedener Verhältnisse der Metalle, erhaltenen Krystalle ergab sich, dafs dieselben nicht auf ein bestimmtes Verhältnifs der Bestandtheile der Legirung beschränkt sind, sondern dafs sie allen Proportionen zwischen den von 43 pC. und den von 27,4 pC. Gold gemein sind, und dafs die Krystalle und der Rückstand nie dieselbe Zusammensetzung haben. Die gröfsten und schönsten Krystalle wurden erhalten von Legirungen, die ungefähr 41 pC. Gold enthielten; sie waren gewöhnlich broncefarbig, in Folge einer geringen Oxydation des Zinns, ihre wahre Farbe war die des Zinns. Alle diese Legirungen schreien wie das Zinn, wenn sie mit der Zange zertheilt werden, und sie sind alle äufserst spröde. Die Krstallform der erhaltenen Gold-Zinnlegirungen ist von Miller als quadratische Combination $0P.2P\infty.{}^1/_2P$, mit Neigungen von $0P:2P\infty = 112^0 44'$, $0P:{}^1/_2P = 139^0 50'$ und $2P\infty:{}^1/_2P = 135^0 43'$ bestimmt worden; sie ist spaltbar nach $0P$.

Platin. Ein zweckmäfsiges Mittel zur Reinigung des Platins (1) soll das Reiben desselben mit Natriumamalgam sein. Das Amalgam wird mittelst eines Tuchs auf der schmutzigen Fläche des Metalls so lange gerieben, bis letztere glänzend erscheint, dann Wasser hinzugefügt und das nun von den Flächen herabrinnende Quecksilber abgegossen.

Platinverbindungen. J. Lang (2) hat Mittheilungen über Platinoxydulverbindungen gemacht. Er hat zunächst die bisher schon bekannten Doppelsalze des schwefligs. Platinoxyduls einer Revision unterworfen. Als Ausgangspunkt für die Darstellungen der Verbindungen bediente sich Lang eines durch vorsichtiges Erhitzen von Platinchlorid bereiteten Platinchlorürs, welches nach dem Auswaschen in kochender

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 272. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 415; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 220.

Platinverbindungen.

concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung mit den kohlens. Alkalien nahezu neutralisirt oder mit den Chloriden der betreffenden Alkalien gemischt wurde. Bei Anwendung von kohlens. Natron oder Chlornatrium bildet sich dabei ein leicht lösliches Doppelsalz; beim Mischen mit den entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzen scheiden sich schwer lösliche hellrothe Doppelsalze aus, welche durch Umkrystallisiren in quadratischen Prismen erhalten werden können. Dieser Doppelsalze bediente sich Lang zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen. — Mischt man eine Lösung von Platinchlorür-Kalium mit zweifach-schwefligs. Kali, so tritt in der Kälte erst nach einiger Zeit Entfärbung des Gemisches ein und es scheidet sich unter Entweichen von schwefliger Säure ein Salzhäutchen ab. Erhitzt man das Gemisch, so tritt sofort Entfärbung und Abscheidung von *schwefligs. Kali-Platinoxydul* 2 ($3KO, SO_2 + PtO, SO_2$) $+ 3HO$ ein, welches schwach strohgelbe, mikroscopische sechsseitige Prismen bildet, die sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht lösen. Die neutrale Lösung des Salzes wird nur in der Hitze, unter Entwickelung von schwefliger Säure und gelbrother Färbung, durch Salzsäure zersetzt; Kali und kohlens. Kali verändern die Lösung selbst in der Hitze nicht; kohlens. Natron bringt darin einen weifsen Niederschlag (das Natrondoppelsalz) hervor; kohlens. Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind ohne Einwirkung. Lang ist es nicht gelungen, ein Doppelsalz mit nur 1 At. schwefligs. Kali zu erhalten, ebensowenig konnte die von Claus (1) beschriebene Verbindung dargestellt werden. Die Eigenschaften des *schwefligs. Natron-Platinoxyduls* fand Lang mit den von Litton und Schnedermann (2) angegebenen übereinstimmend. *Schwefligs. Ammoniak-Platinoxydul*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 453. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 756.

Platinverbindungen. $3 NH_4O, SO_2 + PtO, SO_2$ erhält man als weifsen, krystallinischen, voluminösen Niederschlag beim Vermischen einer ziemlich concentrirten Lösung von Ammonium-Platinchlorür mit neutralem schwefligs. Ammoniak. Beim Vermischen des Kalidoppelsalzes mit salpeters. Silberoxyd erhält man das *schwefligs. Silberoxyd-Platinoxydul* $3 AgO, SO_2 + PtO, SO_2$ als weifsen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. — Mischt man die Lösungen von salpetrigs. Kali und Kalium-Platinchlorür, so entfärbt sich die Flüssigkeit in der Kälte allmälig, schneller beim Erhitzen, und scheidet dann nach und nach ein, in der Mutterlauge schwer lösliches, Doppelsalz das *salpetrigs. Platinoxydul-Kali*, $KO, NO_3 + PtO, NO_3$, ab. Es bildet farblose, feine sechsseitige Prismen, welche luftbeständig sind, sich in 27 Th. Wasser von $+ 15^0$, leichter in warmem lösen, neutral reagiren und sich aus einer in der Wärme gesättigten Lösung unverändert wieder abscheiden. Beim langsamen Verdunsten einer verdünnteren Lösung des Salzes erhält man farblose rhombische Tafeln von der Zusammensetzung $KO, NO_3 + PtO, NO_3 + 2 HO$, welche an der Luft verwittern, unter Verlust ihres ganzen Wassergehaltes. Wird die Lösung des Salzes mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, so färbt sie sich dunkelgrün und wird zuletzt undurchsichtig; erst beim Erhitzen entweichen rothe Dämpfe und die gelbe Lösung enthält Platinchlorid. Die dem beschriebenen Salze entsprechende Natronverbindung wird erhalten, wenn man die salzs. Lösung von Platinchlorür nahezu mit kohlens. Natron neutralisirt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit kaltem Alkohol auszieht und den Auszug in gelinder Wärme verdunstet. Das *salpetrigs. Platinoxydul-Ammoniak* $NH_4O, NO_3 + PtO, NO_3 + HO$ stellt man dar, durch Zersetzung des salpetrigs. Silberoxyd-Platinoxyduls mit Chlorammoninm. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuo erhält man das Salz in blafsgelben luftbeständigen Prismen, deren Lösung in Wasser beim Kochen Stickgas entwickelt. Wenn man das

Platinverbindungen.

Kaliumdoppelsalz in heifs gesättigter Lösung mit einer concentrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd versetzt, so scheidet sich die Silberverbindung $AgO, NO_3 + PtO, NO_3$ in schwach gelblichen, in heifsem Wasser löslichen Krystallen aus, die vom Licht rasch geschwärzt werden. Wird das Silbersalz durch Chlorbaryum zersetzt, so erhält man nach dem Verdunsten des Filtrats in gelinder Wärme die Verbindung $BaO, NO_3 + PtO, NO_3 + 3 HO$ in farblosen octaëdrischen, in kaltem Wasser wenig löslichen Krystallen. Eine mit etwas Salpetersäure versetzte verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt in einer Lösung von salpetrigs. Platinoxydul-Kali einen gelbweifsen Niederschlag $2 Hg_2O, NO_3 + PtO, NO_3 + HO$. — Wird das beschriebene Barytsalz mit einer genau äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und das Filtrat unter der Luftpumpe eingedunstet, so erhält man eine aus undeutlichen prismatischen Krystallen bestehende rothe Salzmasse, deren Platingehalt der Formel $PtO, NO_3 + HO, NO_3$ entspricht. — Lang hat das *salpetrigs. Palladiumoxydul-Kali* (1) wie die entsprechende Platinoxydulverbindung dargestellt und in seinen Eigenschaften der letzteren sehr ähnlich gefunden. Es krystallisirt auch bald in wasserfreien Prismen, bald in leicht verwitternden Tafeln von der Formel $PdO, NO_3 + KO, NO_3 + 2 HO$. Wird die Lösung dieses Salzes mit salpeters. Silberoxyd versetzt, so scheidet sich ein gelbes krystallinisches Salz $AgO, NO_3 + PdO, NO_3$ aus, welches sich leicht in heifsem Wasser löst und daraus in langen dunkelgelben Prismen anschiefst. — Lang theilt schliefslich noch eine Reihe von Versuchen mit, welche bezweckten, die Entstehung der grünen Färbung bei Zersetzung der salpetrigs. Platinverbindung mittelst stärkerer Säuren zu erklären, welche Ihn zu dem Resultate führten, dafs die grüne Verbindung eine höhere Oxydationsstufe als Stickoxyd enthalten müsse.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 786.

Platinmetalle.

Claus (1) hat neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, namentlich der ammoniakhaltigen Rutheniumbasen, veröffentlicht. Er erörtert zunächst die Ansichten, welche man bisher über die Zusammensetzungsweise der Ammoniakbasen der Platinmetalle aufgestellt hat, und spricht sich dahin aus, daſs jene nicht dem Ammoniaktypus zugezählt werden könnten, sondern dem Wassertypus angehörten, daſs sie copulirte Ammoniakverbindungen seien, in welchen das Metall seine gewöhnliche Rolle einer Basis spiele, von dem die Sättigungscapacität jener bedingt werde, während das Ammoniak, die Copula, auf jene Sättigungscapacität keinen Einfluſs ausübe und nur insofern thätig sei, als es das unlösliche Metalloxyd zu einer löslichen und zugleich sehr kräftigen Base mache (2). Claus nennt, um seiner Anschauungsweise in Sprache und Formeln einen bestimmten Ausdruck zu geben, die Radicale dieser Basen *Ammiake*, um sie von den Ammoniaken und Amminen zu unterscheiden; die Verbindung des Ammoniaks mit einem Metall zu einem zusammengesetzten Radicale eine Copula; so nennt Er die Radicale, welche den Rutheniumbasen zu Grunde liegen, *Ruthenmonammiak* und *Ruthenbiammiak* und bezeichnet dieselben mit $NH_3{}^\frown Ru$ und $2 NH_3{}^\frown Ru$. — Wir gehen nun zur näheren Betrachtung der von Claus beschriebenen Rutheniumbasen und deren Verbindungen über.

Ruthenbiammiakchlorür, $2 NH_3{}^\frown RuCl + 3 HO$, ist die Hauptverbindung der Ruthenbase, aus welcher alle übrigen gewonnen werden können, sie ist schon früher von Claus (2) beschrieben worden und wird leicht aus dem Ammoniumrutheniumchlorid (dessen leichte Darstellungsweise vgl. S. 322) erhalten, wenn man 16 Grm. davon in 250 Grm. Wasser löst, 500 Grm. officineller Ammoniak-

(1) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 453; J. pr. Chem. LXXXV, 129; Chem. Centr. 1862, 121, 129; Anzeige des Inhalts d. Abhandl. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 117. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1854, 369; f. 1855, 433.

Platinmetalle.

flüssigkeit und 16 Grm. kohlens. Ammoniak hinzufügt und eine Stunde oder länger kocht, bis die anfangs dunkelkirschrothe Lösung hell goldgelb geworden ist. Die nach dem Verdampfen bleibende Salzmasse wird zerrieben, einige Zeit mit 16 Grm. Wasser übergossen stehen gelassen, und dann auf einem Filter so lange mit schwachem Weingeist ausgewaschen, bis aller freier Salmiak entfernt ist. Nach dem Trocknen löst man das Salz in 60 Grm. Wasser unter Hinzufügen von etwas kohlens. Ammoniak unter Kochen, filtrirt rasch siedend heifs, wo dann beim Erkalten das Salz vollkommen rein krystallisirt. Es bildet durchsichtige, schief rhombische flache Prismen von goldgelber, dem Platinsalmiak ähnlicher Farbe, welche in gröfseren Krystallen einen Stich ins Orangefarbene haben; bezüglich der anderen Eigenschaften vgl. Jahresber. für 1859, 262. *Ruthenbiammiakchlorür-Platinchlorid*, $2 NH_3 \frown Ru, Cl + PtCl_2$, wird durch Platinchlorid aus einer Lösung der vorigen Verbindung gefällt. Der Niederschlag, im Allgemeinen dem Kaliumplatinchlorid ähnlich, besteht aus mikroscopischen prismatischen Krystallen. — Die Sauerstoffsalze der Base können leicht durch Doppelzersetzung des Ruthenbiammiakchlorürs mit den Silbersalzen der betreffenden Säuren erhalten werden; sie sind an Form und Farbe dem Chlorür ähnlich, lösen sich alle wie die Kalisalze in Wasser und sind gröfstentheils unlöslich in Alkohol. Das *schwefels. Ruthenbiammiakoxydul*, $2 NH_3 \frown RuO, SO_3 + 4 HO$, krystallisirt in goldgelben durchsichtigen rhombischen Tafeln, die an der Luft unter Wasserverlust undurchsichtig werden und dann eine hellgoldgelbe Farbe mit metallischem Glanze zeigen. *Salpeters. Ruthenbiammiakoxydul*, $2 NH_3 \frown RuO, NO_5 + 2 HO$, bildet kleine starkglänzende, schwefelgelbe rhombische Prismen, welche sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen, salpeterartig schmecken; beim Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich dann unter Verglimmen, Funkensprühen, schwachem Verpuffen und Herumschleudern des Ruthens.

Platinmetalle.

Die Lösung des *kohlens. Ruthenbiammiakoxyduls*, $2NH_3{}^\frown RuO, CO_2 + 5HO$; hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten luftbeständige, hellgelbe rhombische Prismen von stark alkalischer Reaction und alkalisch zusammenziehendem Geschmack. — Claus hatte früher (1) schon gezeigt, dafs man durch Behandlung der Lösung von Ruthenbiammiakchlorür mit frisch gefälltem Silberoxyd die freie Base, das *Ruthenbiammiakoxydul*, $2NH_3{}^\frown RuO$, in Lösung erhalte. Diese Lösung ist hellgelb, wie die Salze der Base gefärbt, sonst verhält sie sich ganz wie eine Kalilösung, ohne irgend eine Analogie mit dem Ammoniak zu zeigen. Wird die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne abgedampft, so verliert sie dabei die Hälfte ihres Ammoniaks und geht in eine andere starke Base, das *Ruthenmonammiakoxydul*, $NH_3{}^\frown RuO + 5HO$, über. Diese Base erscheint als eine dunkelgelbe, ins Braune spielende, poröse schwammige leichte Masse, welche aus kleinen schuppigen Krystallen besteht; sie ist äufserst hygroscopisch und zerfliefst an der Luft zu einem braunen dickflüssigen, concentrirter Aetzkalilösung ähnlich riechendem Liquidum; im Uebrigen verhält sie sich wie das beschriebene Biammiakoxydul. Durch Sättigen der Base mit Säuren lassen sich ihre Salze darstellen, welche den Biammiaksalzen ähnlich, nur dunkler von Farbe sind. Claus betrachtet die Salze der beiden Basen als mit Ammoniak copulirte Ruthenoxydulsalze.

In dem zweiten Abschnitte der Abhandlung bespricht Claus die Darstellung des rothen Rutheniumsalzes, $NH_4Cl, RuCl_2$, und die verschiedenen Methoden des Aufschliefsens von Osmium-Iridium. Bezüglich der letzteren hält Er von denen, welche sich auf die energische Wirkung der Alkalien bei Mithülfe von Oxydationsmitteln, auf das in anderen Lösungsmitteln unlösliche Erz, gründen,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 264.

Platinmetalle.

die von Ihm angegebene, nach welcher es mit Aetzkali und Salpeter zusammengeschmolzen wird, für die beste. Deville und Debray (1) hatten vorgeschlagen, das Osmium-Iridium mit Baryumhyperoxyd allein, oder mit Baryumhyperoxyd und salpeters. Baryt aufzuschliefsen. Claus hält seine Methode einerseits für weniger umständlich, andererseits verwirft Er die Anwendung des Baryts wegen dabei möglicher Verluste an Platinmetallen. Hat man nämlich neben gelösten Platinmetallen auch zugleich Baryt in der Lösung, so scheidet sich beim Fällen des letzteren durch Schwefelsäure ein Antheil von Platinmetallen in Verbindung mit dem schwefels. Baryt aus (2). — Claus beschreibt nun ausführlich sein Aufschliefsungsverfahren, mit besonderer Berücksichtigung der Darstellung des eben genannten rothen Rutheniumsalzes. 90 Grm. Erz wurden mit 180 Grm. Salpeter und 90 Grm. Aetzkali gemischt und in einzelnen Portionen in einem grofsen Silbertiegel, welcher in einen hessischen, am Boden mit Magnesia bedeckten Tiegel gestellt war, ein bis anderthalb Stunden einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, die einzelnen Schmelzen jedesmal vor einer neuen Beschickung des Tiegels in eine Schale von Eisenblech ausgegossen und der bleibende, ziemlich bedeutende Rest des unaufgeschlossenen Erzes noch zwei- bis dreimal mit der angegebenen Quantität der Schmelzmittel behandelt, wo dann schliefslich nur gegen 30 Grm. des Erzes unaufgeschlossen zurückblieben. Die gröblich gepulverten Schmelzkuchen wurden in einer verschliefsbaren Flasche mit 14 Liter destillirten Wassers tüchtig bis zum Auflösen geschüttelt, vier Stunden an

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859. 251. — (2) Der Grund hiervon liegt nach Claus in der grofsen Neigung der Platinmetalle, schwer lösliche Doppelsalze zu bilden, und zwar nicht nur in Form von Chlorverbindungen, sondern auch als Sauerstoffsalze. Die erhaltenen Niederschläge sind oft so reich an Platinverbindungen, dafs sie gefärbt erscheinen; man mufs daher bei allen Analysen, bei welchen Schwefelsäure durch Baryt zu bestimmen ist, zuvor das Platinmetall aus der Lösung entfernen.

Platinmetalle.

einen dunklen Ort gestellt, alsdann die klare, tief orangefarbene Lösung (*A*) von schwarzem Bodensatz (*B*) abgehebert, und letzterer auf einem mit einem Asbestpfropf versehenen Trichter ausgestüfst. Die Lösung *A* roch schwach nach Osmiumsäure und enthielt freies Kali, salpetrigs.-, osmigs.-, ruthens.- und salpeters. Kali und etwas freie Osmiumsäure, sonst keine Spur anderer Platinmetalle; *B* war ein sammtschwarzes, etwas krystallinisches Pulver, und bestand der gröfsten Masse nach aus Iridiumoxyd und saurem iridiums. Kali, mit Antheilen von Ruthensesquioxydul und Osmiumoxyd, Eisenoxyd, Spuren von Kupferoxyd und Palladiumoxyd, welche sämmtlich in Säuren löslich sind; ferner aus einem in Säuren unlöslichen Reste von den Oxyden des Iridiums, Platins und Rhodiums und endlich aus etwas unaufgeschlossenem Erze. *B* wurde, um das Ruthenium auszuziehen, mit den oben angegebenen Schmelzmitteln einer nochmaligen Schmelzung unterworfen und die, durch Behandeln mit Wasser sich ergebende Lösung der oben erhaltenen *A*, der ungelöst bleibende Rest, *B* beigefügt (1). Die Lösung wurde nun mit sehr verdünnter Salpetersäure neutralisirt, wobei, zuletzt unter Entwicklung von Stickoxydgas und Auftreten eines starken Osmiumsäuregeruchs, ein schwarzer Niederschlag *b* herausfiel, von welchem die abgeklärte Flüssigkeit *a* abgegossen, und der alsdann ausgewaschen wurde; er bestand gröfstentheils aus Osmiumoxydhydrat OsO_2, 2 HO, welches

(1) In der alkalischen Rutheniumlösung befindet sich kein Iridium; nach Claus theilen ruthenium- und osmiumreiche Erze dem Schmelzproducte kein Iridium als basisch-iridiums. Kali mit, während Erze, welche wenig Ruthenium und Osmium enthalten, namentlich die körnigen, bei gleicher Behandlung manchmal tiefblaue, viel Iridium haltende Lösungen liefern. Obgleich der nach dem zweiten Schmelzen noch bleibende Rest noch Ruthenium und Osmium enthält, so ist es doch nach dem Gesagten nicht rathsam, ihn nochmals mit Schmelzmitteln zu behandeln, weil man sonst leicht Iridium in Lösung bringen könnte.

Platinmetalle.

etwa 15 bis 20 pC. Rutheniumsesquioxydul enthielt (1). Aus diesem Niederschlag läfst sich nun leicht das rothe Rutheniumsalz darstellen. Er wird in einer grofsen Retorte, welche mit einer anlutirten gut abzukühlenden Vorlage versehen ist, mit 2 Pfd. Salzsäure und 3 Pfd. Salpetersäure langsam und vorsichtig zur Abscheidung der Osmiumsäure der Destillation unterworfen, bis der Rest in der Retorte dickflüssig geworden und die meiste Säure überdestillirt ist. Der zurückbleibende Rest besteht gröfstentheils aus Rutheniumchlorid $RuCl_2$ mit wenig Ru_2Cl_3 (2); man löst denselben in der Retorte in wenig siedenden Wassers, fügt etwas Salmiak hinzu und läfst erkalten, wo sich nach längerem Stehen das allenfalls noch vorhandene Rutheniumsesquichlorür als braunes schwerlösliches Doppelsalz $2 NH_4Cl + Ru_2Cl_3$ abscheidet, während das Chlorid mit tiefkirschrother Farbe gelöst bleibt. Die abgegossene Lösung wird kochendheifs mit viel Salmiak versetzt, wonach sich beim Erkalten ein tiefrothes Krystallpulver abscheidet, welches man mit dem, aus der davon getrennten Mutterlauge durch rasches Abdampfen sich abscheidenden Krystallmehl vereinigt und durch Auswaschen mit Weingeist von Salmiak befreit. Das so zur Darstellung der Base hinlänglich reine Salz kann zur völligen Reinigung noch umkrystallisirt werden, wobei man es in tief dunkelkirschrothen octaëdrischen Krystallen erhält, welche geglüht reinstes Ruthenium in Form eines sehr lockeren,

(1) Claus erhielt etwa 240 Grm. des Niederschages, worin etwas mehr als 30 Grm. Ruthensesquioxydulhydrat enthalten waren. — (2) Der Rückstand kann, wenn er auch nicht nach Osmiumsäure riecht, noch Spuren von Osmium enthalten, von dessen Abwesenheit man sich überzeugen mufs. Zu diesem Zweck erhitzt man eine Probe der Rutheniumverbindung in einem Platinlöffelchen und hält den glühenden Rest abwechselnd in den oxydirenden und nichtoxydirenden Theil der Flamme; bei Anwesenheit von Osmium zeigt sich ein momentanes sehr starkes Leuchten in der Oxydationsflamme, und es mufs alsdann das Salz so oft wiederholt mit Salzsäure und viel Salpetersäure der Destillation unterworfen werden, bis sich die Probe rein von Osmium zeigt.

Platinmetalle.

leichten, silberweifsen Schwammes liefert. Claus erhielt in der angegebenen Weise mehr als 30 Grm. ganz reinen Salzes. Das rothe Salz bildet sich aus dem braunen Sesquichlorür durch Oxydation mittelst Salpetersäure, und zwar wird die Bildung begünstigt durch den katalytischen Einflufs des anwesenden Osmiumoxydes. Die kaum gelblich gefärbte Lösung *a* enthält noch Rutheniumoxyd, Rutheniumhypersäure neben viel freier Osmiumsäure. Sie wird mit ein paar Pfunden Salzsäure gemischt destillirt, bis alle Osmiumsäure übergegangen, und der Rückstand in der Retorte rosenroth (durch Bildung von rothem Ruthenchlorid) geworden ist; man engt alsdann die rothe Lauge ein, entfernt den meisten Salpeter durch Krystallisiren, bringt die concentrirte Lösung zur Trockne, löst den bleibenden Rückstand und fällt das Ruthenium durch Schwefelmmonium unter Zusatz von etwas freier Säure. Die bei der Destillation gleichzeitig gewonnene Osmiumsäure kann nun durch fractionirtes Destilliren erhalten werden, oder man kann nach Fremy (1) die Osmiumsäurelösung mit Aetzkali versetzen, etwas Alkohol und dann Salmiakpulver hinzufügen, wobei das meiste Osmium als Osmiamid-Chlorammonium ausgefällt wird. — Zur Aufarbeitung des iridiumreichen Pulvers *B*, welches noch viel Ruthenium und Osmium enthält, destillirt man es mit überschüssigem Königswasser, bis alle Osmiumsäure übergegangen, engt dann die rückbleibende Flüssigkeit in einer Schale stark ein und läfst erkalten, wobei das meiste Iridium sich als schwarzes Kalium-Iridiumchlorid $KCl + IrCl_2$ abscheidet. Die dann abfiltrirte Mutterlauge wird, zur völligen Entfernung des Iridiums als Ammonium-Iridiumchlorid, mit wenig Salmiak versetzt, nach längerem Stehen von dem krystallinischen Pulver abfiltrirt und die Flüssigkeit alsdann mit viel Salmiakpulver versetzt. Der entstehende braune Krystallbrei

(1) Vgl. Ann. ch. phys. [3] XII, 521; Berzelius' Jahresber. XXV, 203.

liefert nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung und schwachem Weingeist das Ruthenium als fast reines braunes $2NH_4Cl + Ru_2Cl_3$.

Claus (1) hat auch die von Deville und Debray (2) vorgeschlagene Methode zur Gewinnung des *Rhodiums* aus dem schwarzen Metallpulver, welches aus den Mutterlaugen der bearbeiteten Platinerzlösungen durch Behandeln mit Eisen erhalten wird, besprochen. Die von den genannten Forschern vorgenommene Reinigung dieser Rückstände durch Schmelzen mit Blei und Bleiglätte zieht Er der von Ihm selbst angegebenen bei weitem vor, aber die Aufschliefsungsmethode mit Baryumhyperoxyd und salpeters. Baryt hält Er für unpractisch und im Princip verfehlt, da das Rhodium wohl auf diese Weise oxydirt, aber in Säuren unlöslich werde; wenn Deville und Debray dennoch aus den dabei resultirenden Lösungen Rhodium erhielten, so sei diefs lediglich der katalytischen Wirkung von mitanwesendem Iridium zuzuschreiben. Claus hält die von Wöhler gegebene Aufschliefsungsmethode und die Trennung der Metalle nach Seiner Methode für viel empfehlenswerther. Bezüglich der Ersteren räth Claus, grofse Porcellanröhren anzuwenden, einen Strom feuchten Chlors bei nicht zu starker Erhitzung rasch zutreten zu lassen, die gewonnenen Lösungen mit etwas Salpetersäure zu erhitzen, um Iridiumsesquichlorür, welches sich allein leicht von dem Rhodiumsalz trennen läfst, in Chlorid zu verwandeln, und endlich das Iridiumsalz von dem Rhodiumsalze durch fractionirte Fällung mittelst Salmiakpulver zu trennen, nicht wie Deville und Debray gethan durch Lösung des zur Trockene abgedampften Salzgemenges in Salmiaklauge, da einmal krystallisirtes Rhodiumsalz bedeutend schwerer löslich in Salmiaklösung wird und auch dem Iridiumsalze stärker anhaftet, man also grofse Mengen von Salmiak nöthig hat,

(1) In der S. 320 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 238.

Platinmetalle.

welche bei der anderen Methode vermieden werden können. Bezüglich der Bemerkungen, welche Claus über einige andere der von Deville und Debray erhaltenen Resultate mittheilt, verweisen wir auf die Abhandlung.

Martius (1) hatte das von Claus schon untersuchte Kalium-Osmiumcyanür durch Behandlung von osmiums. Kali mit Cyankalium als feines gelbes seideartiges Pulver, oder in gelben, dem quadratischen System angehörenden Schüppchen erhalten. Nach Claus (2) enthielt diefs Salz Beimengungen von Blutlaugensalz, denn im reinen Zustande, wie Er es durch Behandlung von Ammonium-Osmiumchlorid mit Cyankalium erhalten, bilde es dicke, grofse, farblose quadratische Tafeln, deren Kanten durch die Octaëderflächen abgestumpft seien. Auch das Kalium-Rutheniumcyanür sei, wenn man es mittelst Ferrocyankalium darstelle, gelb, wende man aber Cyankalium an, so erhalte man es farblos und rein.

Auch von W. Gibbs (3) sind Untersuchungen über die Platinmetalle mitgetheilt worden. Das Material, welches Er bearbeitete, war vorzugsweise californisches Osmium-Iridium; dasselbe weicht von dem sibirischen Erz in der relativ gröfseren Menge von Ruthenium ab, die Verschiedenheit des Erzes macht eine verschiedene Behandlung desselben nöthig und Gibbs hat daher fast sämmtliche bisher in Vorschlag gebrachte Methoden zur Aufschliefsung und Trennung der Platinmetalle geprüft und seine dabei gemachten Erfahrungen mitgetheilt. Am besten gelingt die Zerlegung des californischen Erzes nach Gibbs nach

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 233. — (2) In der S. 320 angef. Abhandl. Es mufs hier bemerkt werden, dafs Martius zu der Darstellung des Kalium-Osmiumcyanids gar kein Ferrocyankalium angewendet hat, Er hat sogar die Anwendung desselben geradezu verworfen, da dasselbe mit dem ersteren Salz in allen Verhältnissen zusammen krystallisire und defshalb nicht davon getrennt werden könne. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXI, 63; Chem. News III, 130, 148; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXX, 99; J. pr. Chem. LXXXIV, 65; Rép. chim. pure III, 218.

Platin-metalle.

der von Ihm modificirten Claus'schen Methode. Das Erz wird zur Entfernung von Kieselsäure und anderen Verunreinigungen zuerst mit der dreifachen Menge trockenen kohlens. Natrons geschmolzen, die erkaltete Masse mit heifsem Wasser ausgelaugt und gewaschen, alsdann 1 Th. Erz mit 1 Th. caustischem Kali und 2 Th. Salpeter, wie Claus angegeben, zusammengeschmolzen und die erkaltete zerstofsene Masse mit Wasser, dem $^1/_{10}$ seines Volums starken Alkohols zugesetzt ist, bis zum völligen Zergehen gekocht. Die Flüssigkeit wird dann mit den leichten Theilen des Oxydes decantirt, der Rückstand abermals mit Wasser und Alkohol gekocht und nach einigem Stehen abgegossen. Man erhält so eine Lösung von osmigs. Kali, eine grofse Quantität sich abscheidender schwarzer Oxyde (wahrscheinlich ein Gemenge von RuO_2 und Ru_2O_3 oder der Hydrate dieser Oxyde) und ein schweres grobes Pulver, hauptsächlich aus unzersetztem Erz bestehend. Letzteres wird wieder mit Kali und Salpeter behandelt und wie angegeben weiter verarbeitet. Die das osmigs. Kali und die Alkalisalze enthaltende Lösung wird von den abgesetzten schwarzen Oxyden, welche noch Osmium enthalten, abgehebert, diese mit heifsem Wasser und Alkohol abgewaschen und in eine geräumige, mit einem Sicherheitsrohre versehene Retorte gebracht. Diese ist mit einer kalt gehaltenen, dicht schliefsenden Vorlage versehen, welche wiederum durch weite Abzugsröhren mit zwei oder drei Woulf'schen Flaschen, die eine concentrirte Kalilösung und etwas Alkohol enthalten, in Verbindung steht. Man giefst nun vorsichtig nach und nach viel überschüssige concentrirte Salzsäure durch das Sicherheitsrohr in die Retorte und nach dem Aufhören der heftigen Reaction, wobei ein Theil der Osmiumsäure unmittelbar übergeht, wird die Destillation durch Erhitzen im Sandbade fortgesetzt, bis sich keine Osmiumsäure im Retortenhals mehr absetzt, und die daselbst condensirte in Oeltropfen abgeflossen ist. Nach beendigter Destillation läfst man die

Platinmetalle.

Retorte erkalten, nimmt die Vorlage ab, verschliefst sie mit einem Kork und treibt alsdann durch mäfsiges Erhitzen im Wasserbade die darin enthaltene Osmiumsäure in die Woulf'schen Flaschen, deren Inhalt man alsdann mit der Lösung, welche unmittelbar aus der durch Schmelzen des Erzes gewonnenen Masse erhalten war, mischt, im Wasserbade abdampft, wo man dann durch Abkühlen Krystalle von osmigs. Kali erhält. Die Mutterlauge enthält nur noch Spuren von Osmium und ist werthlos. Die dunkelbraunrothe, aus der Retorte gegossene Lösung wird zur Trockne verdampft, wieder in heifsem Wasser gelöst, nochmals nach Zusatz von wenig Salzsäure eingedunstet, dieser Procefs wiederholt, bis kein Geruch nach Osmiumsäure bemerkbar ist, und alsdann eine kalte gesättigte Chlorkaliumlösung im Ueberschufs zugefügt. Diese löst die Chloride des Eisens und Palladiums, während Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium, als in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium unlösliche Doppelsalze, ungelöst bleiben. Letztere werden mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium gut ausgewaschen, wodurch fast alles Eisen und Palladium entfernt werden, während die unlöslichen Verunreinigungen des Erzes bei dem Gemische der Doppelchloride zurückbleiben.

Organische Chemie.

Allgemeines. Constitution und Classification organischer Verbindungen.

T. S. Hunt (1) hat in einer Abhandlung über die Theorie der Typen in der Chemie dargelegt, welcher Antheil an der Entwickelung dieser Betrachtungsweise Laurent und Ihm selbst zukomme. Er erinnert daran, daſs Laurent bereits 1846 den Alkohol und den Aether auf Wasser H_2O_2, in welchem 1 respect. 2 At. Wasserstoff durch Aethyl vertreten seien, bezog, und wie Er selbst dann von 1848 an viele Verbindungen auf Wasser und Wasserstoff als die Typen derselben zu beziehen suchte, namentlich schon 1848 Wasser als das Anfangsglied der homologen Reihe der Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ und Wasserstoff als das Anfangsglied der dem Sumpfgas homologen Reihe C_nH_{n+2} ansah, alle sauerstoffhaltigen salzbildungsfähigen und auch andere sauerstoffhaltige Verbindungen als auf den Typus Wasser H_2O_2 beziehbar betrachtete, die Existenz der Anhydride einbasischer Säuren voraussah, den Typus Wasser H_2O_2 vom Typus Wasserstoff H_2 durch Substitution von HO_2 an die Stelle von H und das Ammoniak vom Wasser H_2O_2 durch Substitution von NH an

(1) Sill. Am. J. [3] XXXI, 256, 460; Phil. Mag. [4] XXII, 15; kürzer Compt. rend. LII, 247; im Ausz. Rép. chim. pure III, 417; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 197.

Constitution und Classification organischer Verbindungen.

die Stelle von O_2 ableitete, und damals bereits die Idee der polymeren (multiplen) Typen (HH, H_2H_2, H_3H_3 z. B. um auf sie die Chloride MCl, MCl_3 und MCl_5 zu beziehen) aussprach und mehrbasische Säuren auf mehrere At. Wasser bezog, einbasische Säuren nämlich von 1 At. H_2O_2 ableitete und für zweibasische Säuren annahm, daſs sie entstehen durch Ersetzung von 1 At. H in einem zweiten At. Wasser durch eine einbasische salzbildungsfähige Gruppe (Schwefelsäure sei z. B. $(S_2HO_6.H)O_2$), u. s. f. Auch jetzt noch betrachtet Hunt es als weniger zulässig, mehratomige Radicale in den mehrbasischen Säuren anzunehmen und z. B. die Metaphosphorsäure, die Pyrophosphorsäure und die gewöhnliche Phosphorsäure als $(PO_4'H)O_2$, $(PO_3''H_2)O_4$ und $(PO_2'''H_3)O_6$ zu betrachten; die Annahme hypothetischer Radicale werde vermieden und der Uebergang dieser Säuren in einander besser erklärt, wenn man sie in Uebereinstimmung mit Seinen früher geäuſserten Ansichten als $(PO_4.H)O_2$, $(PHO_5.H)O_2$ und $(PH_2O_6.H)O_2$ auffasse. — A. Wurtz (1) hat, unter Anerkennung des Antheils welchen Hunt an der Erkenntniſs der Typen beanspruchen kann, hervorgehoben, welcher Unterschied in der bloſsen Aufstellung einer Idee oder der rein speculativen Fortbildung derselben einerseits, und in dem Geltendmachen einer theoretischen Ansicht in der Wissenschaft durch neue Thatsachen, die sich daran knüpfen, und durch Entdeckungen, die unter Anleitung einer solchen Ansicht gemacht werden, andererseits besteht, und daſs die letztere Art von Leistung Williamson und Gerhardt als diejenigen, welche die Typentheorie in die Chemie einführten, betrachten läſst. Wurtz erinnert noch an die von Ihm (2) ausgesprochene Ansicht, daſs die verschiedenen Typen auf verschiedene Condensationen des Typus Wasserstoff, $H_2\Theta$ auf H_2H_2,

(1) Rép. chim. pure III, 418; theilweise Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 80. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 436.

Constitution und Classification organischer Verbindungen.

$H_3\overset{\prime\prime\prime}{N}$ auf H_3H_3 zurückgeführt werden können, und welche Wichtigkeit für die Aufstellung der verschiedenen Typen überhaupt die Atomigkeit der Elemente und der als Radicale fungirenden Atomgruppen hat; Er spricht sich dafür aus, die Atomigkeit eines Elementes sei nicht etwas Constantes, sondern mehratomige Elemente können — je nach den Umständen, unter welchen ihnen andere Elemente zur Verbindung dargeboten werden, und der Natur der letzteren — in verschiedenen Verbindungen verschiedenatomig sein (der Stickstoff z. B. dreiatomig in einigen, fünfatomig in anderen Verbindungen), in der Art jedoch, daſs das durch ihre mögliche Atomigkeit bedingte Zusammensetzungsverhältniſs ihrer Verbindungen nach einer Grenze hinstrebt, welche nicht überschritten werden kann.

Butlerow (1) hat erörtert, daſs die typische Betrachtungsweise der Körper unzureichend zu werden beginne, und daſs eine befriedigendere Grundlage für die Betrachtung der chemischen Constitution in der Idee der Atomigkeit und der chemischen Structur gegeben sein möge. Unter chemischer Structur versteht Er — von der Annahme ausgehend, daſs einem jeden chemischen Atome nur eine bestimmte und beschränkte Menge der chemischen Kraft (Affinität), mit welcher es an der Bildung eines Körpers theilnimmt, innewohne — den chemischen Zusammenhang oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper; es erscheint Ihm vorläufig als zulässig, die chemische Natur eines zusammengesetzten Moleculs als durch die Natur und die Quantität seiner elementaren Bestandtheile und durch seine chemische Structur bedingt zu betrachten. Butlerow bespricht, was als Anhaltspunkte zur Beurtheilung der chemischen Structur dienen könne; es läſst sich diese Besprechung nicht wohl auszugsweise wiedergeben,

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 549.

Constitution und Classification organischer Verbindungen.

und wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen, an deren Schlusse Butlerow bemerkt, daſs ein ähnlicher aber weniger klar gefaſster Gedanke u. a. bereits der Anschauungsweise und den Formeln Couper's (1) zu Grunde lag.

Nicht specieller eingehen können wir auch auf Mendelejef's (2) Versuch einer Theorie über die Grenzen der organischen Verbindungen. Es findet Dieser bei der vergleichenden Betrachtung der Zusammensetzung der organischen Verbindungen und ihrer Fähigkeit, sich durch directe Addition mit anderen Substanzen zu vereinigen, daſs alle die Körper, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $ЄX_{2n+2}$ ausgedrückt werden kann, unfähig sind, Verbindungen durch directe Addition mit X_2 zu bilden; X soll hier H, Cl, Br, HΘ, X_2 kann, doch nur wenn Θ oder S Bestandtheil eines Radicals ist, auch Θ oder S bedeuten. Mendelejef erörtert in einer Aufzählung der verschiedenen Gruppen organischer Substanzen, wie die der Grenzreihe angehörigen Verbindungen der Vereinigung mit X unfähig sind, während solche, welche der Grenzreihe noch nicht angehören, sich mit X_2, X_4 .... verbinden können, um sich der Grenze $Є_nX_{2n+2}$ zu nähern; endlich auch, daſs die Körper nicht allein diese Grenze durch Vereinigung mit X, sondern auch durch Eliminirung eines Theils des Kohlenstoffs erreichen können.

Auch bezüglich Collinet's (3) Ansichten über die allgemeinen Formeln organischer Verbindungen — namentlich daſs sich eine sehr groſse Zahl der letzteren auf eine der Formeln $C_nH_{n \pm m}$ und $C_{\alpha n}H_{\beta n \pm m}$ zurückführen lasse, wo *n* in der ersteren eine gerade Zahl, in der zweiten irgend eine ganze, gerade oder ungerade Zahl bedeute, *m* zwischen den Grenzen o und b variire, α immer gröſser

(1) Jahresber. f. 1858, 224. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 245; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 560. — (3) Compt. rend. LII, 542; im Ausz. Rép. chim. pure III, 258; Chem. Centr. 1861, 685.

als β und auch zwischen o und b variirend sei — müssen wir auf die Mittheilung selbst verweisen.

J. Loschmidt (1) hat Constitutions-Formeln der organischen Verbindungen — zur Verdeutlichung, wie die die Verbindung zusammensetzenden elementaren Atome als in Einer Ebene geordnet zu denken seien — in graphischer Darstellung gegeben, und die Gründe, welche Ihm für Seine Anschauungsweise sprechen, erörtert.

Bacaloglo (2) hat theoretische Erläuterungen zu den homologen Reihen veröffentlicht. Er betrachtet eine Eigenschaft einer Verbindung als abhängig von den Molecularkräften oder den Molecularzuständen der darin enthaltenen Elemente und den Zahlen, welche angeben, wie viel Aequivalente der Elemente in der Verbindung vereinigt sind; er kommt durch mathematische Entwickelungen zu dem Resultat, dafs bei Gliedern derselben homologen Reihe die Differenz der Eigenschaften der Differenz der Zusammensetzung mehr oder weniger annähernd proportional sei, und dafs für Glieder verschiedener homologer Reihen derselben Zusammensetzungsdifferenz eine andere Differenz in einer Eigenschaft entsprechen kann. Wir müssen auch bezüglich Bacaloglo's Ausführungen wie bezüglich Liebermeister's Darlegung (3), dafs des Ersteren Rechnungen als Resultate immer nur das ergeben, was implicite schon in den Voraussetzungen enthalten war, auf die unten citirten Aufsätze verweisen.

Nomenclatur organischer Verbindungen.

J. A. R. Newlands (4) hat zunächst für die englische Sprache den Versuchen, eine chemische Nomenclatur auf die Bezeichnung der in eine Verbindung eingehenden Mengen der Elemente durch gewisse Buchstaben oder

(1) Chemische Studien I; Wien 1861. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 494; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXII, 418. — (3) J. pr. Chem. LXXXIV, 416. — (4) Chem. News IV, 281.

Nomenclatur organischer Verbindungen.

Sylben zu gründen, einen neuen hinzugefügt. Indem er z. B.

b 1, *d* 2, *f* 3, *g* 4, *h* 5, *k* 6, *l* 7, *m* 8 .... $\bar{\mathrm{C}}$
ab 1, *ad* 2, *af* 3, *ag* 4, *ah* 5, *ak* 6, *al* 7, *am* 8 .... H
ba 1, *da* 2, *fa* 3, *ga* 4, *ha* 5, *ka* 6, *la* 7, *ma* 8 .... Θ

bedeuten und Alkohole und Säuren auf *ic*, Basen auf *ine*, neutrale Substanzen auf *one* und Kohlenwasserstoff auf *yl* endigen läfst, kommt er zur Benennung *dakba* oder *dakbatic-alcohol* für Aethylalkohol $\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_6\Theta$, *kahyl* für Phenyl $\bar{\mathrm{C}}_6\mathrm{H}_5$, *fakfaterin* oder *fakfatic-glycerin* für Glycerin $\bar{\mathrm{C}}_3\mathrm{H}_8\Theta_3$, *fakfatic-acid* für die isomere Milchsäure u. s. w. — H. Mac-Leod (1) hat hervorgehoben, dafs gröfsere Wichtigkeit, als solchen Benennungen, denjenigen zukommen dürfe, welche den allgemeinen chemischen Character einer Verbindung und die darin anzunehmenden näheren Bestandtheile erkennen lassen, wie diefs z. B. für viele vom Ammoniak abzuleitende Substanzen — die Monamine, Diamine und Triamine, wenn die Benennung noch weiter ausdrückt, welche Atomgruppen an der Stelle von Wasserstoff im Ammoniak zu denken sind — jetzt schon der Fall ist. Er schlägt vor, die Benennungen der auf den Typus Wasserstoff zu beziehenden Verbindungen in *hydrür* (oder *chlorür* u. s. w.), die der auf den Typus Wasser zu beziehenden in *oxid* (oder *sulfid* u. s. w.) endigen zu lassen, die Beziehung auf multiple Typen durch die Endigungen *dihydrür*, *trihydrür* ...., oder *dioxid*, *trioxid* .... anzudeuten, die Verbindung $\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}\end{matrix}$ z. B. Aethylhydrür, $\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_4\\ \mathrm{H}_2\end{matrix}$ Aethylendihydrür, $\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}$ Aethylchlorür, $\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_4\\ \mathrm{Cl}_2\end{matrix}$ Aethylendichlorür, $\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_5\\ \bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$ Diäthyloxid, $\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ Aethylhydroxid, $\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_3\Theta\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}$ Hydroacetyloxid, $\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_3\Theta\\ \bar{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ Diacetyloxid, $\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{C}}_3\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Glyceryltrioxid zu nennen, u. s. f.

---

(1) Chem. News IV, 317.

Cyanverbindungen. Blausäure.

Nach E. Millon (1) erhält man concentrirte und selbst wasserfreie Blausäure sehr leicht durch fractionirte Destillation der verdünnten Säure, indem man bei guter Abkühlung mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur stets nur das erste Drittel des Destillats auffängt, oder die Destillation beendigt, wenn der bei 45 bis 50° eintretende Siedepunkt auf etwa 100° steigt. Will man wasserfreie Säure, so leitet man die Dämpfe durch zwei mit einander verbundene tubulirte Flaschen, welche auf 1 Th. der zu destillirenden Säure mindestens 3 Th. trockenes Chlorcalcium enthalten. Die letzte Flasche steht mit einer Vorlage in Verbindung, welche durch Eis und Kochsalz stark abgekühlt ist. Man beendigt dann die Destillation, wenn der Siedepunkt der Säure auf 70 bis 80° gestiegen ist. Die so erhaltene Säure färbt entwässerten Kupfervitriol bei längerer Berührung nicht bläulich, wohl aber grün. Die wasserfreie Blausäure verbindet sich nach Millon mit salzsaurem Gas wie mit Zinnchlorid zu krystallinischen Verbindungen (2). — Bezüglich der Umwandlung der Blausäure in den festen schwarzen Paracyankörper beobachtete Millon, dafs dieselbe ebensowohl bei Luftabschlufs wie bei Luftzutritt (und in diesem Fall unter Absorption von Sauerstoff) stattfinde. Ein Gemenge von 1 Vol. Blausäure mit 2 Vol. Wasser verwandelt sich ganz in eine schwarze Masse, von derselben Härte, wie bei Abwesenheit von Wasser; mit 4 Vol. Wasser tritt die Bildung des Paracyankörpers langsamer und weniger vollständig ein und bei noch mehr Wasser wird sie um mehrere Tage und selbst Wochen verzögert. Blausäure von nicht mehr als 1 pC. Gehalt erleidet keine Veränderung. Wärme begünstigt die Umsetzung, eine äufserst kleine

(1) Compt. rend. LIII, 842; Instit. 1861, 382; J. pharm. [3] XLI, 48. — (2) Millon erwähnt nicht, dafs Verbindungen der wasserfreien Blausäure mit Metallchloriden, worunter auch Zinnchlorid, schon von Wöhler und Klein (Jahresber. f. 1850, 356) beschrieben worden sind.

Menge einer Säure oder einer säurebildenden Substanz (Alkohol, weifser Phosphor) verhindern dieselbe, selbst bei wasserfreier Blausäure. Einige Blasen Ammoniakgas bedingen dagegen das Festwerden von 200 Grm. wasserfreier Blausäure in 2 bis 3 Tagen; 5 bis 6 Vol. Wasser verlangsamen diese Wirkung von wenig Ammoniak um einige Tage, bei gröfserer Verdünnung mufs die Ammoniakmenge schon bedeutend vermehrt werden, wenn die Blausäure dunkel werden soll; neben dem Paracyankörper entsteht indessen stets etwas Ammoniak. Mit wasserfreiem Aetzkalk oder Baryt in Berührung hält sich die wasserfreie Blausäure lange unverändert, mit den Hydraten dieser Basen wird sie dagegen bald schwarz. Kalium entwickelt damit anfangs Wasserstoff, indem weifses Cyankalium entsteht; bei Zutritt von feuchter Luft wird letzteres aber gelb und verschwindet dann unter Bildung von Paracyankörpern. Millon betrachtet demnach das Ammoniak als die Bedingung für das Auftreten der schwarzen Producte, und hieraus erklärt sich, wie diefs auch schon früher geschah, die schützende Wirkung der Säuren.

Ferrocyankalium.

H. Aschoff (1) hat das Verhalten der Schwefelsäure zu Ferrocyankalium genauer untersucht. Versetzt man eine concentrirte Lösung dieses Salzes unter Vermeidung von Erhitzung mit so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um zweifach-schwefels. Kali zu bilden (oder auch weniger), so findet eine vollständige Zerlegung statt, ohne dafs sich ein Geruch nach Blausäure zeigt. Alkohol fällt aus der Mischung den ganzen Kaligehalt als schwefels. Kali. Die nach dem Verfahren von Posselt (2) aus einer concentrirten Lösung von Ferrocyankalium durch Zusatz von Schwefelsäure uud Schütteln mit Aether abgeschiedene Ferrocyanwasserstoffsäure ist nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether völlig frei von Kali.

(1) Arch. Pharm. [2] CVI, 257; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 57. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLII, 164.

Ferrocyankalium.

Die reine Ferrocyanwasserstoffsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser, entsprechend der Annahme von Posselt, sehr langsam in sich entwickelnde Blausäure und in Eisencyanür, welches als grünlich-weifses amorphes Pulver sich abscheidet (1). Eine Destillationsmischung von gleichen Theilen Ferrocyankalium und Schwefelsäure enthält demnach Ferrocyanwasserstoff neben saurem schwefels. Kali, beim Kochen findet aber eine partielle rückgängige Zersetzung statt, wie sich diefs schon aus dem Kaligehalt des s. g. Blausäurerückstandes und auch daraus ergiebt, dafs durch Destillation nur ³/₄ des Cyans des Ferrocyankaliums als Blausäure erhalten werden. Aschoff bestätigt diefs im Wesentlichen, durch wiederholte Bestimmung der aus bekannten Mengen von Ferrocyankalium gewonnenen Blausäure (2). Die rückständige Flüssigkeit von der Destillation der Blausäure enthält weder eine Cyan-, noch eine Eisenverbindung gelöst; der abgeschiedene, 40 bis 42,5 pC. des Ferrocyankaliums betragende Körper enthält demnach, abgesehen vom Kalium, auf 2 At. Eisen 3 At. Cyan. Dieselbe Verbindung entsteht auch, zum Beweis, dafs die Ferrocyanwasserstoffsäure dem Kalisalz einen Theil des Kali's entzieht, wenn man reine wässerige Ferrocyanwasserstoffsäure mit neutralem schwefels. Kali der Destillation unterwirft. Der hierbei neben freier Schwefelsäure gebildete grünlich-weifse Niederschlag ist körnig, und erscheint unter dem Mikroscop als farblose quadratische Krystalle, welche an der Luft unter Beibehaltung der Form blau werden. Der durch Destillation von Ferrocyanwasserstoffsäure mit saurem schwefels. Kali erhaltene Rückstand verhält sich ähnlich wie der vorher-

(1) Vgl. auch Carius und Reimann, Jahresber. f. 1859, 275. — (2) Zur Destillation der Blausäure empfiehlt Aschoff einen Apparat, wie ihn Mitscherlich (Jahresber. f. 1855, 779) zur Entdeckung des Phosphors anwendet. Das senkrecht stehende Kühlrohr ist noch innerhalb des Glascylinders etwas verengt.

gehende Körper und wie der Blausäurerückstand. Die Analyse ergab für alle auf 3 At. Cyan 2 At. Eisen und 1 At. Kalium (neben einer unbestimmten Menge von Wasser und etwas anhängendem schwefels. Kali). Die Formel dieser Verbindung ist demnach 2 FeCy + KCy oder $FeCy_3$, KFe. Sie wird bestätigt durch die Bildung analoger Verbindungen, welche an der Stelle des Kaliums Natrium, Ammonium oder auch Metalle der alkalischen Erden enthalten. Beim Kochen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit schwefels. Natron entsteht ein krystallinischer Niederschlag von der Formel 2 FeCy + NaCy (ohne Berücksichtigung des Wassergehalts). Mit schwefels. Ammoniak bildet sich 2 FeCy, NH_4Cy, und mit schwefels. Magnesia, Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium entstehen ebenfalls ähnliche krystallinische, die Metalle der genannten Salze enthaltende Niederschläge, welchen indessen amorphes Eisencyanür beigemengt ist. Der in einer Lösung von Ferrocyankalium durch schwefels. Eisenoxydul entstehende Niederschlag ist nicht identisch mit dem Blausäurerückstand. Sofern bei Anwendung von 10 At. schwefels. Eisenoxydul und 8 At. Ferrocyankalium eine vollständige Zersetzung in der Art stattfindet, daſs keins der Salze im Filtrat nachzuweisen ist, giebt Aschoff die Gleichung 10 FeO, SO_3 + 8 $FeCy_3K_2$ = 6 KCy + 18 FeCy + 10 KO, SO_3 für die Bildung dieses Niederschlags.

Schwefelcyanverbindungen.

Zur Darstellung von Schwefelcyanverbindungen hat sich A. Gélis (1) am 6. Juni 1860 das nachstehende Verfahren in Frankreich patentiren lassen. Es unterscheidet sich von dem von Millon (2) angegebenen verwandten Verfahren darin, daſs Gélis die Anwendung des Weingeistes vermeidet und ein Gemenge von Schwefel-

(1) J. pharm. [3] XXXIX. 95; Rép. chim. appliquée III, 146. — (2) Jahresber. f. 1860, 237.

ammonium und Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff einwirken läfst. Das sich hierbei bildende Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium zerfällt bei 90 bis 100° in Schwefelwasserstoff und in Schwefelcyanammonium, nach der Gleichung $2\,(CS_2,\ NH_4S) = C_2NS_2,\ NH_4 + 4\,HS$. Die ammoniakalische Lösung des Schwefelkohlenstoff-Schwefelammoniums bereitet Gélis durch Mischen von Schwefelkohlenstoff, gesättigtem Schwefelammonium und Ammoniak, unter Zusatz von etwas fettem Oel (2 bis 3 pC. des angewendeten Schwefelkohlenstoffs). Das Oel bildet mit dem Ammoniak eine Emulsion, in welcher die sich sonst nur schwierig mischenden Flüssigkeiten leichter auf einander wirken. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendigt und das auf der klaren Flüssigkeit schwimmende Oel kann zu einer neuen Operation verwendet werden. Die ammoniakalische Lösung wird nun der Destillation unterworfen. In der Retorte bleibt eine farblose Flüssigkeit, welche nur Schwefelcyanammonium enthält; die übergehenden Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, Einfach-Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium) werden in einer ammoniakhaltenden Vorlage condensirt und zu einer neuen Darstellung verwendet.

Cyansulfid.

F. Linnemann (1) hat das *Cyansulfid*, Cy_2S_2 (das Anhydrid der Schwefelblausäure), dargestellt. Man erhält es am leichtesten, wenn man eine ätherische Lösung von Jodcyan mit der entsprechenden Menge von Schwefelcyansilber unter fortwährendem Umrühren verdunstet und dann das rückständige feine Pulver in kleinen verschlossenen Gefäfsen einige Stunden sich selbst überläfst. Zur Trennung des Jodsilbers von dem Cyansulfid wird das Pulver

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 36; Instit. 1861, 418; Berichterstattung von Stas an die Acad. d. Wissensch zu Brüssel, Instit. 1861, 412; im Ausz. aus Ann. Ch. Pharm. im Chem. Centr. 1862, 93; J. pr. Chem. LXXXVI, 50; Rép. chim. pure IV, 152.

Cyansulfid. entweder der Sublimation unterworfen, oder mit siedendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Im ersteren Fall erhält man $^1/_4$, im letzteren $^2/_3$ des gebildeten Cyansulfids. Die rasch abfiltrirte siedende Lösung setzt beim Erkalten unter 0^0 die Verbindung ab, welche durch Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum rein erhalten wird. Das Cyansulfid bildet wasserklare rhombische Tafeln oder Blättchen, welche dem Jodcyan ähnlich riechen und an der Luft sich langsam verflüchtigen. Es sublimirt schon bei 30 bis 40^0, schmilzt bei 60^0 und erstarrt krystallinisch. An feuchter Luft längere Zeit erhitzt zersetzt es sich. Es löst sich auch in Aether, Alkohol und Wasser und krystallisirt aus den heifs übersättigten Lösungen. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure, durch Salpetersäure und Salzsäure leicht zersetzt; mit Jodkalium entwickelt es Jod, mit wässerigem Cyankalium Blausäure, mit schmelzendem Kalihydrat entsteht Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelkalium und Schwefelcyankalium, mit Kalium Cyan- und Schwefelcyankalium; mit alkoholischer Kalilösung cyans. Kali und Schwefelcyankalium. Mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium und freiwerdendem Wasserstoff zerfällt das Cyansulfid nach den Gleichungen : $Cy_2S_2 + H_2 = CyH + CyHS_2$; $Cy_2S_2 + H_2S_2 = CyH + CyHS_2 + S_2$; $Cy_2S_2 + K_2S_2 = CyH + CyKS_2 + S_2$. Blausäure und Schwefelblausäure treten hierbei als gemeinschaftliche Zersetzungsproducte auf; der Schwefel des Schwefelwasserstoffs und Schwefelkaliums wird frei. Gegen Ammoniak verhält sich das Cyansulfid analog dem Schwefelwasserstoff; es entsteht Cyanammoniumsulfid, $Cy_2(NH_3)_2S_2$, welches beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Cyansulfid als krystallinisches, in Aether unlösliches Pulver sich ausscheidet. Dieses ist leicht löslich in absolutem Alkohol, schmilzt ohne Zersetzung bei 94^0, entwickelt mit Alkalien Ammoniak und zerfällt in wässeriger Lösung in Schwefelcyanammonium und wahrscheinlich Cyanamid. — Das Cyansulfid entsteht

Cyansulfid.

auch bei der Einwirkung von J_2S_2 auf AgCy, von Cl_2S_2 auf HgCy und von JCy auf Ag_2S_2. Die wässerige Lösung des Cyansulfids zersetzt sich sehr rasch unter Bildung eines gelben oder orangerothen, dem Pseudoschwefelcyan ähnlichen Pulvers, dessen Zusammensetzung indessen von der des Pseudoschwefelcyans verschieden ist (1). Linnemann vermuthet, dasselbe bestehe der Hauptmasse nach (namentlich der beim Aufbewahren des Cyansulfids an feuchter Luft sich bildende Körper) aus einer polymeren Modification des Cyansulfids, dem Anhydrid einer Sulfocyanursäure. Die sauer gewordene wässerige Lösung des Cyansulfids enthält nach der Zersetzung Schwefelblausäure (als Hauptproduct), Blausäure, Schwefelcyanammonium und schwefels. Ammoniak; gleichzeitig entwickelt sich Kohlensäure und wahrscheinlich Kohlenoxyd. — Behandelt man Schwefelcyansilber mit einer ätherischen Jodlösung, so bildet sich neben Jodsilber eine rothbraune, sehr flüchtige und leicht zersetzbare Flüssigkeit, von welcher Linnemann vermuthet, sie sei $CyJS_2$. Linnemann zeigt noch, dafs der schon 1828 von Lassaigne durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Cyanquecksilber erhaltene Körper nichts anderes als Cyansulfid war. Bei der Darstellung desselben auf diesem Wege tritt noch ein in Schwefelkohlenstoff unlösliches, in Aether lösliches weifses Pulver als Nebenproduct auf, von welchem Linnemann nach einigen analytischen Versuchen vermuthet, es sei nach der Formel $Cy_2S_2 + Hg_2Cy$ zusammengesetzt. — Das in ähnlicher Weise wie das Cyansulfid dar-

(1) Dem mittelst Salpetersäure dargestellten (häufig kalihaltigen) Pseudoschwefelcyan läfst sich nach Linnemann's Versuchen durch siedendes Wasser über die Hälfte seines Gewichts Ueberschwefelblausäure entziehen; Schwefelkohlenstoff löst etwas Schwefel ($^1/_{45}$). Der Rest hatte die Zusammensetzung des von Laurent analysirten Pseudoschwefelcyans, welche der Annahme, es sei Ueberschwefelblausäure, worin 1 At. H durch Cy vertreten, am nächsten entspricht.

gestellte Cyanselenid gleicht demselben in allen seinen Eigenschaften vollkommen.

Rhodanammonium. Durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Aetzammoniak auf Trisulfocarbonsäure-Aethyläther (einerlei in welchen Verhältnissen) entsteht nach Husemann (1) Aethylmercaptan und *Rhodanammonium* $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} S_4 + 2\,NH_3 = 2\left(\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2\right) + C_2N(NH_4)S_2$. In der Kälte erfordert die Vollendung der Zersetzung lange Zeit, bei 120° etwa 24 Stunden, bei etwa 200° 2 bis 3 Stunden. In ähnlicher Weise wie der Trisulfocarbonsäure-Aethyläther (2) zersetzen sich auch die übrigen Sulfocarbonsäureäther der einatomigen Alkohole; auch der von Husemann dargestellte Sulfocarbonsäureäther des zweiatomigen Glycolalkohols giebt bei Behandlung mit Ammoniak Rhodanammonium und Glycolmercaptan. — Durch mehrtägiges Erhitzen von Trisulfocarbonsäure-Aethyläther mit Anilin und Alkohol auf 160 bis 180° bildet sich Diphenylsulfocarbamid und Aethylmercaptan nach der Gleichung $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} S_4 + 2\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2\right) + C_2N_2H_2(C_{12}H_5)_2S_2$.

Husemann glaubt, daſs diese Thatsachen Schlüsse erlaubten bezüglich der Constitution des Rhodanammoniums und der Sulfocarbamide von Hofmann, wie auch

(1) Nachrichten von der k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1861, 275. — (2) Zur Darstellung desselben mischt man in einem mit einem langen aufsteigenden Glasrohre versehenen Kolben flüssiges Natriumsulfocarbonat mit einer alkoholischen Lösung von Jodäthyl (auch Bromäthyl kann angewendet werden); die Mischung erhitzt sich bald zum Sieden und in weniger als einer Viertelstunde ist die Reaction beendigt; man scheidet alsdann durch Wasser den im Alkohol gelösten Aether ab, entwässert mit Chlorcalcium und destillirt, wo der goldgelbe, dickliche Aether constant und unzersetzt bei 240° übergeht. Nach Husemann lassen sich in gleicher Weise auch die Sulfocarbonsäure-Aether der anderen einatomigen Alkohole darstellen.

der Harnstoffe und s. g. Cyansäure-Verbindungen. Nach seiner Ansicht ist es höchst wahrscheinlich, daſs die Rhodanverbindungen nicht das Radical Cyan oder Sulfocyan, sondern das Radical Sulfocarbonyl (C_2S_2) enthalten. Husemann giebt eine Zusammenstellung von Bildungs- und Zersetzungsgleichungen des Rhodanammoniums, der Sulfocarbamide und der Harnstoffe, in welchen Er diesen Körpern gleiche chemische Constitution beilegt und sie alle als Monamine auffaſst, und sucht schlieſslich diese Ansicht zu begründen.

Jodcyan.

Nach F. Linnemann (1) erhält man das *Jodcyan* leicht in gröſseren Mengen, wenn man feingeriebenes Cyanquecksilber mit einer ätherischen Lösung von 2 Th. Jod versetzt. Nach vollendeter Umsetzung verdampft man die Lösung des Jodcyans und reinigt das Product von beigemengtem Jodquecksilber durch nochmaliges Auflösen.

Chlor- und Bromcyan.

Langlois (2) hat im Anschluſs an seine Versuche über das Verhalten des Jods (3) zu Cyankalium auch die Einwirkung des Chlors und Broms auf dieses Salz untersucht. Chlor und Brom erhitzen sich mit einer Auflösung von Cyankalium sehr rasch auf 85 bis 90°, unter Bildung von ammoniakalischen Dämpfen und einer schwarzen, dem Paracyan ähnlichen Substanz. Erkältet man die Lösung des Cyankaliums mit Eis, so findet nur schwache Bräunung statt, und es bildet sich lediglich Chlor- oder Bromcyan neben Chlor- oder Bromkalium : $2 Cl + KCy = CyCl + KCl$. Dieses Verhalten bietet ein einfaches Mittel zur Darstellung von Chlor- oder Bromcyan. Um das gasförmige *Chlorcyan* zu erhalten, leitet man gewaschenes Chlorgas langsam durch einen Ballon, der nur zu $^1/_4$ mit einer Auflösung von 1 Th. Cyankalium in 2 Th. Wasser gefüllt und mit Eis umgeben ist. Der Ballon steht mit

(1) In der S. 341 angef. Abhandl. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXI, 480; Rép. chim. pure III, 393; J. pharm. [3] XLI, 46; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 383; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 300. — (3) Jahresber. f. f. 1860, 225.

einer weiten Chlorcalciumröhre und mit einer U Röhre in Verbindung, welche letztere mittelst Eis und Kochsalz auf — 18 bis 20° erkaltet ist. In der U Röhre verdichtet sich das Chlorcyan in langen farblosen Nadeln. Will man vermeiden, dafs sich dem Chlorcyan Chlorgas beimengt, so legt man in den vorderen Theil des Chlorcalciumrohrs Kupferdrehspäne. Der gröfsere Theil des Chlorcyans entwickelt sich bei der Temperatur des schmelzenden Eises, ein anderer Theil wird von dem Chlorkalium zurückgehalten in der Form einer dem Jodcyankalium analogen Verbindung. Umgiebt man den Ballon mit Wasser von 45 bis 50°, so wird alles Chlorcyan gasförmig. Zur Darstellung von *Bromcyan* verfährt man ähnlich, indem man das Brom tropfenweise in die mit Eis umgebene Lösung von Cyankalium fallen läfst. Das die Lösung berührende Brom zischt, wie heifses Metall in Wasser getaucht. Es bildet sich anfangs auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schichte von Krystallen, wahrscheinlich von Bromcyankalium, welches in der Wärme zersetzt wird. Nach dem Zusatz der erforderlichen Brommenge erwärmt man das Gefäfs auf 60 bis 65° und verdichtet das sich entwickelnde Bromcyan in einer mit Eis umgebenen Vorlage. In letzterer bilden sich nur lange Nadeln, während im Retortenhalse auch cubische Krystalle auftreten.

Knallsäure.

J. A. Gentele (1) hat Ansichten und Betrachtungen über die Constitution stickstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere der Knallsäure und ihrer Derivate, mitgetheilt, auf die wir verweisen müssen.

Säuren und dahin Gehöriges
Allgemeines. Neue chlor-, jod- u. a. haltige Derivate von Säuren.

Schützenberger (2) hat die Darstellung von Verbindungen versucht, welche als organische Säuren, deren

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 101. — (2) Compt. rend. LII, 135; J. pharm. [3] XXXIX, 199; Rép. chim. pure III, 145; Ann. Ch. Pharm. CXX, 113; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 188; Chem. Centr. 1861, 251; Chem. News III, 225; Phil. Mag. [4] XXI, 497.

Neue chlor-, jod- u. a. haltige Derivate von Säuren.

basischer (durch Metalle vertretbarer) Wasserstoff durch ein salzbildendes Element vertreten ist, zu betrachten wären. Eine solche, mit der Monochloressigsäure isomere Verbindung $C_4H_3ClO_4$ läſst sich nach Ihm erhalten durch Zusammenbringen von wasserfreier Essigsäure und wasserfreier unterchloriger Säure im Verhältniſs $C_4H_3O_3$ zu ClO bei sehr niedriger Temperatur; die zuerst rothe Mischung entfärbt sich nach etwa einer Viertelstunde von selbst (ein Ueberschuſs von unterchloriger Säure verursacht dauernde rothe Färbung, die aber bei dem Verjagen jenes Ueberschusses durch gelindes Erwärmen auf etwa 30° verschwindet); die so entstehende farblose oder schwach-gelbliche Flüssigkeit, *essigs. Chlor* $C_4H_3ClO_4$, löst sich in Wasser nach jedem Verhältniſs unter Zersetzung zu Essigsäure und unterchloriger Säure, läſst sich in Eis gestellt im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahren, zersetzt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur und im Licht allmälig unter Freiwerden eines Gases, läſst sich im leeren Raum bei gelinder Erwärmung destilliren, detonirt gegen 100° mit Heftigkeit, wobei Chlor, Sauerstoff und wasserfreie Essigsäure auftreten. Quecksilber wirkt auf das s. g. essigs. Chlor $C_4H_3ClO_4$ in der Kälte unter Brausen ein, unter Bildung von essigs. Quecksilber $C_4H_3AgO_4$, Entwicklung von viel Chlor und Bildung von etwas Quecksilberchlorür; Zink wirkt auf jene Verbindung langsam unter Bildung eines Gemenges von essigs. Zink und Chlorzink ein. Jod löst sich in der neuen Verbindung $C_4H_3ClO_4$ sofort unter Entfärbung, Entwicklung von Chlor (ohne daſs sich Chlorjod bildet) und Bildung eines mit der Monojodessigsäure isomeren weiſsen krystallinischen Körpers $C_4H_3JO_4$. Dieser, von Schützenberger als *essigs. Jod* bezeichnete Körper zersetze sich bei dem Erwärmen über 100° fast mit Explosion, wobei u. a. essigs. Methyl entstehe ($2\,C_4H_3JO_4 = 2\,J + C_2O_4 + C_6H_6O_4$), mit Wasser sofort gemäſs der Gleichung $10\,C_4H_3JO_4 + 10\,HO = 8\,J + 2\,JO_5 + 10\,C_4H_4O_4$, mit wasserfreiem Alkohol auch in der Kälte

Neue chlor-, jod- u. a. haltige Derivate von Säuren.

gemäfs der Gleichung $10\ C_4H_3JO_4 + 5\ C_4H_6O_2 = 8\ J + 2\ JO_5 + 5\ C_4H_4O_4 + 5\ C_8H_8O_4$ (essigs. Aethyl). Das s. g. essigs. Jod bildet sich auch bei dem Mengen gleicher Aeq. von Einfach-Chlorjod und entwässertem essigs. Natron, wo die Masse sich etwas erwärmt und der Geruch des Chlorjods allmälig verschwindet; das resultirende Gemenge von essigs. Jod und Chlornatrium, aus welchem sich das erstere nicht abscheiden läfst, zeigt nach Schützenberger bei dem Erwärmen oder der Einwirkung von Wasser oder Alkohol die eben besprochenen Reactionen; bei Anwendung eines Ueberschusses von Chlorjod erfolge secundäre Zersetzung, gemäfs der Gleichung : $C_4H_3NaO_4 + 2\ JCl = J_2 + NaCl + C_2O_4 + C_2H_3Cl$ (Chlormethyl). In ganz ähnlicher Weise, wie auf essigs. Natron, wirke Chlorjod auch auf butters. Natron ein, bei Anwendung gleicher Aeq. beider Körper unter Bildung von *butters. Jod* $C_8H_7JO_4$, welches beim Erhitzen und bei Einwirkung von Wasser oder von Alkohol sich ganz analog wie das essigs. Jod zersetze. Brom löse sich in der Kälte in essigs. Chlor; unter allmäliger Entwicklung des Chlors und Entfärbung der zuerst rothen Mischung entstehe ein flüssiges Product, im Wesentlichen $C_4H_3BrO_4$, welches sich nach einiger Zeit von selbst unter Explosion zersetze, und in welchem sich Jod unter Freiwerden von Brom und Bildung von festem essigs. Jod löse. Schwefel löse sich in dem essigs. Chlor unter Brausen und Entwicklung von Chlor, zugleich aber trete auch schweflige Säure auf und es bleibe ein aus wasserfreier Essigsäure und Schwefel bestehender Rückstand ($2\ C_4H_3ClO_4 + 2\ S = 2\ C_4H_3O_3 + SO_2 + S + 2\ Cl$); essigs. Schwefel scheine somit weniger beständig zu sein als die anderen analogen im Vorhergehenden besprochenen Verbindungen, wie denn auch bei Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf wasserfreies essigs. Natron, selbst bei Abkühlung, unmittelbar Zersetzung gemäfs der Gleichung : $2\ C_4H_3NaO_4 + 2\ ClS = 2\ C_4H_3O_3 + SO_2 + S + 2\ NaCl$ eintrete und so glatt verlaufe, dafs sich

Neue chlor-, jod- u. a. haltige Derivate von Säuren.

auf diese Art vortheilhaft wasserfreie Essigsäure darstellen lasse (1). Bei schwachem Erhitzen eines Gemenges gleicher Aeq. essigs. Silber und Jodcyan schmelze die Masse unter Bildung von Jodsilber, ohne dafs sich indessen etwas verflüchtigt, aber bei stärkerem Erwärmen zersetze sich das Product öfters mit Explosion; es sei Bildung von *essigs. Cyan* $C_4H_3CyO_4$ anzunehmen. Bei dem Mischen von benzoës. Natron und Chlorjod trete schwache Erwärmung ein und der Geruch des Chlorjods verschwinde; bei dem Erhitzen des wohl aus Chlornatrium und *benzoës. Jod* $C_{14}H_5JO_4$ bestehenden Products treten Kohlensäure, Jod und eine in Wasser und Kali unlösliche Flüssigkeit auf, die sich durch fractionirte Destillation zu einer bei 200° siedenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Jodphenyls ($C_{12}H_5J$) und einem dem Naphtalin sehr ähnlichen festen Körper zerlegen lasse. — Ueber die Zersetzungsproducte der entsprechend der Gleichung : $C_{14}H_5NaO_4 + JCl = NaCl + C_{14}H_5JO_4$ gebildeten Masse beim Erwärmen hat Schützenberger später (2) noch specieller angegeben, dafs nach der Entwicklung von Kohlensäure bei weiterem Abdestilliren des Flüchtigen Jod, Benzoësäure und ein nach dem Beseitigen der letztgenannten Substanzen mittelst Natronlauge als schwere farblose Flüssigkeit bleibendes Gemische mehrerer Zersetzungsproducte übergehen, aus welchem letzteren sich durch fractionirte Destillation isoliren lassen : *1*) kleine Mengen Benzol, *2*) eine etwa $^3/_4$ des Gemisches ausmachende, bei 185 bis 190° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,69 und der Zusammensetzung $C_{12}H_5J$, welche wenig Geneigtheit zur Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft zeige und wohl einfach-jodirtes Benzol sei, *3*) ein gegen 250° hin siedendes, wie Naphtalin zu glänzenden Blättchen sublimirendes Product

(1) Vgl. Heintz' Untersuchungen im Jahresber. f. 1856, 485. — (2) Compt. rend. LII, 963; Rép. chim. pure III, 262; Ann. Ch. Pharm. CXX, 119; J. pr. Chem. LXXXIV, 184; Chem. Centr. 1861, 669.

von der Zusammensetzung $C_{14}H_4J_2$, 4) eine kleine Menge einer gegen 300° siedenden öligen Flüssigkeit, welcher Schützenberger die Formel $C_{36}H_{16}J_2$, und 5) ein halbfester gelblicher, oberhalb 300° sich verflüchtigender Körper, welchem Er die Formel $C_{42}H_{17}JO_6$, gleichfalls unter Vorbehalt weiterer Bestätigung, beilegt.

Oxalsäure. H. Croft (1) zeigt durch erneute Analysen, dafs die von Phipson (2) für das oxals. Eisenoxydul angenommene Formel auf einer unrichtigen Analyse oder einer fehlerhaften Berechnung beruht, und dafs die Zusammensetzung der längst festgestellten Formel $FeO, C_2O_3 + 2HO$ entspricht. — Auch E. Reynold's (3) Untersuchungen haben bezüglich der beiden von Phipson gegebenen Formeln zu demselben Resultate geführt.

Berthelot (4) hat gefunden, dafs sich beim Kochen von 1 Th. gelbem oder rothem Blutlaugensalz mit 4 Th. Salpetersäure bis zur Zerstörung der Cyanverbindung etwas Oxalsäure bildet. Playfair (5) hat unter den Zersetzungsproducten des Blutlaugensalzes, bei der Bildung der Nitroprussidverbindungen, zwar nicht Oxalsäure, wohl aber, bei Anwendung von weniger Salpetersäure, Oxamid beobachtet. Dafs sich Oxalsäure neben anderen verwandten Körpern in wässerigem Cyan erzeugt, ist eine längst bekannte Thatsache.

Oxaläther. Das ergiebigste Verfahren zur Darstellung des Oxaläthers ist nach Versuchen von Kalle, welche Kolbe mittheilt (6), das folgende. Man läfst auf ein inniges Gemenge von 180 Th. entwässerter Oxalsäure und 100 Th. saurem schwefels. Kali, welches in einer tubulirten

(1) Chem. News IV, 309; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 230. — (2) Jahresber. f. 1860, 243. — (3) Chem. News V, 16; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 230. — (4) Ann. chim. phys. [3] LXI, 458; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXX, 254; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 318; Rép. chim. pure III, 392. — (5) Jahresber. f. 1849, 293. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 173.

Retorte auf 150 bis 180° erhitzt ist, eine Mischung von 250 Th. absoluten Alkohols und 25 Th. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen zufliefsen, giefst die erste Portion des Destillats wieder zurück und destillirt dann zu Ende, indem man Sorge trägt, dafs die Temperatur nicht unter 150° herabsinkt. Der gereinigte Oxaläther beträgt etwa 70 pC. der berechneten Menge. — J. F. Toussaint (1) findet, dafs die Ausbeute an Oxaläther am reichlichsten ausfällt, wenn man auf 250 Grm. zweifach-oxals. Kali's 400 Grm. Alkohol und 400 Grm. Schwefelsäure nimmt und das Gemenge sogleich und so rasch der Destillation unterwirft, als es das Schäumen der Masse zuläfst. Bei den angegebenen Mengen ist die Operation innerhalb einer Stunde beendet.

Oxaminsäure.

J. F. Toussaint (2) gründet auf die Beobachtung, dafs das Oxamid nach der Gleichung $C_4H_4N_2O_4 + 2\,HO = C_4H_2(NH_4)NO_6$ bei anhaltendem Kochen mit Ammoniak vollständig in oxamins. Ammoniak übergeht, ein Verfahren zur Darstellung von Oxaminsäure. Man erhält das aus Oxaläther durch Einwirkung von Ammoniak gewonnene Oxamid mit wässerigem, stets im Ueberschufs vorhandenem Ammoniak längere Zeit in heftigem Sieden, bis sich beim Erkalten nur feine, zu Drusen vereinigte Prismen des oxamins. Ammoniaks ausscheiden. Versetzt man die gesättigte Lösung dieses Salzes mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich bei 12stündigem Stehen die Oxaminsäure als weifses Pulver aus; sie wird mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Aus 250 Grm. zweifach-oxals. Kali erhält man 50 bis 60 Grm. trockene Säure. Die Oxaminsäure bildet ein krystallinisches, sauer schmeckendes Pulver, welches in 58 Th. Wasser von 18° löslich ist; nach einer

(1) In der unter Note (2) angef. Abhandl. — (2) Ueber die Oxaminsäure (Inauguraldissertation), Göttingen 1861; Ann. Ch. Pharm. CXX, 237; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 193; J. pharm. [3] XLI, 440.

zweiten Bestimmung der gelösten Säure als oxamins. Quecksilberoxydul, $C_4H_2Hg_2NO_6$, löst sich 1 Th. Säure in 71 Th. Wasser von 14°. In Alkohol ist sie noch schwerer löslich, in Aether unlöslich. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sie sich rasch in zweifach-oxals. Ammoniak. Bei 173° schmilzt sie und zerfällt dann in Wasser, Oxamid und Ameisensäure. Bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien oder von Säuren bildet sich in der Wärme Ammoniak und Oxalsäure.

Krokonsäure. Will (1) hat die Krokonsäure und einige ihrer Salze bezüglich ihres Wassergehalts und ihres Verhaltens gegen Oxydationsmittel untersucht. Die nach L. Gmelin's Angabe durch Behandlung von krokons. Kali mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellte Krokonsäure bildet blättrige oder körnige Krystalle von der Formel $C_{10}H_2O_{12}$ + 6 HO. Die Säure verwandelt sich im Vacuum über Schwefelsäure, noch leichter bei 100° unter Verlust des ganzen Wassergehalts (27,5 pC.) in ein hellgelbes, über 120° sich zersetzendes Pulver. Das aus einer mit Salzsäure angesäuerten Auflösung von krokons. Kali mit Chlorbaryum ausgefällte Barytsalz, $2\,C_{10}Ba_2O_{10} + 6\,HO$, ist ein citrongelbes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure sehr schwer lösliches Pulver, welches auch bei 200° den Wassergehalt nicht abgiebt. Das Kalksalz, $C_{10}Ca_2O_{10} + 6\,HO$, ist ein gelber pulveriger Niederschlag, wenig in Wasser und verdünnter Essigsäure, leichter in Mineralsäuren löslich. Der Wassergehalt (25,2 pC.) entweicht erst bei 160°. Das Bleisalz, $C_{10}Pb_2O_{10} + 4\,HO$, ist ein flockiger, citrongelber, erst bei 180° wasserfrei werdender Niederschlag. Das Silbersalz, $C_{10}Ag_2O_{10}$, ist ein hell orangerother Niederschlag. Die mittelst Schwefelsäure angesäuerte Lösung des krokons. Kali's wird durch übermangans. Kali unter

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 117; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 801; Ann. chim. phys. [3] LXII, 498; Rép. chim. pure III, 395; J. pr. Chem. LXXXV, 48.

Krokonsäure.

Bildung von Kohlensäure ($C_{10}K_2O_{10} + O_{12} = 10\ CO_2 + 2\ KO$) leicht entfärbt. Durch Chlor oder Salpetersäure wird die Lösung des krokons. Kali's ebenfalls entfärbt, indem bei Anwendung von Salpetersäure Stickoxydgas entweicht; Kohlensäure oder Oxalsäure wird hierbei nicht gebildet. Die farblose, beim Verdampfen einen stark sauren Syrup hinterlassende Lösung zeigt gegen Reagentien dasselbe Verhalten; durch Chlor wie durch Salpetersäure entsteht dasselbe Oxydationsproduct der Krokonsäure. Will ermittelte auf volumetrischem Wege mittelst Chlorwasser von bestimmtem Gehalt, dafs 1 Mol. krokons. Kali, $C_{10}K_2O_{10}$, 2 At. Chlor verbraucht, welche 2 At. Sauerstoff auf das Salz übertragen. Die hierbei entstehende Säure, welche Will *Leukonsäure* nennt, hat die Formel $C_{10}H_8O_{18}$; sie bildet sich demnach entsprechend der Gleichung $C_{10}H_2O_{10} + O_2 + 6\ HO = C_{10}H_8O_{18}$. *Leukons. Baryt*, $C_{10}H_5Ba_3O_{18}$, wird als flockiger, gelblich-weifser Niederschlag erhalten, wenn man die mit Chlorwasser oder Salpetersäure entfärbte Lösung des krokons. Kali's bis zur schwach alkalischen Reaction mit Barytwasser versetzt. *Leukons. Silberoxyd*, $C_{10}H_5Ag_3O_{18}$, und *leukons. Bleioxyd*, $C_{10}H_5Pb_3O_{18}$, sind hellgelbe Niederschläge. Neutralisirt man die durch Chlor oder Salpetersäure entfärbte Lösung des krokons. Kali's mit einem ätzenden oder kohlens. Alkali, so zeigt sich beim Sättigungspunkt ein vorübergehender Farbenwechsel der Flüssigkeit aus farblos in purpurroth, bläulichroth in gelblich. In concentrirterer Lösung entsteht hierbei ein reichlicher gelblich-weifser Niederschlag, der sich in viel Wasser wieder löst. Die Analyse dieses mit kohlens. Kali dargestellten Niederschlags entspricht der Formel $C_{10}H_7KO_{18}$. Das aus der Lösung dieses Kalisalzes durch Fällen mit essigs. Bleioxyd bereitete Bleisalz zeigte einen der Formel $C_{10}H_5Pb_3O_{18}$ entsprechenden Bleigehalt, woraus sich ergiebt, dafs das schwerlösliche Alkalisalz (mit 1 At. Metall) noch unveränderte Leukonsäure enthält. Will schliefst hier-

aus, dafs die zweibasische Krokonsäure, $\left.\begin{matrix}C_{10}O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff und 6 At. Wasser in die dreibasische Leukonsäure, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5O_{12}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, übergehe.

Rhodizonsäure.

Will (1) hat auch die Rhodizonsäure bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihrer Umwandlung in Krokonsäure untersucht. Als Ausgangspunkt der Untersuchung diente das cochenillrothe Pulver, welches aus der sogenannten „schwarzen Masse“ der Kaliumbereitung durch wiederholte Behandlung mit starkem Alkohol, dann mit wässerigem Weingeist, dem zuletzt etwas Essigsäure zugefügt war, gewonnen wird. Das mit verdünntem Weingeist vollständig ausgewaschene Product, das rhodizons. Kali, ist anfangs salbenartig, hellgelbroth, wird an der Luft kermesroth und ist nach dem Trocknen an der Luft unveränderlich. Es ist frei von krokons. und oxals. Kali und auch von schwefels. Kali, wenn bei seiner Bereitung die von Heller vorgeschriebene Schwefelsäure vermieden wird; stets enthält es eine kleine, bei verschiedenen Bereitungen wechselnde Menge von fein zertheilter Kohle, welche auf mechanischem Wege nicht von dem Salze getrennt werden kann. Es ist unlöslich in Weingeist, langsam in etwa 150 Th. kaltem, weit leichter in heifsem Wasser löslich. Die Lösung ist vollkommen neutral und von rothgelber Farbe; bei Zusatz von Alkalien wird sie rasch blafsgelb. Das im leeren Raum getrocknete Salz hat nach Will's Analysen die Formel $C_{10}H_2K_2O_{12} + 2\,HO$; es wird bei 120 bis 130° wasserfrei und ist dann $C_{10}H_2K_2O_{12}$. Das wasserhaltige Salz hat demnach genau die Zusammensetzung des krystallisirten krokons. Kali's, von dem es sich aber, abgesehen

(1) Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 187; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 913; Ann. chim. phys. [3] LXII, 495; Rép. chim. pure III, 397; J. pr. Chem. LXXXV, 48.

Rhodizonsäure.

vom chemischen Verhalten, wesentlich darin unterscheidet, dafs es in der Wärme nur halb so viel Wasser verliert, als das letztere Salz. Beim Vermischen einer Lösung von rhodizons. Kali mit Chlorbaryum entsteht ein dunkelrother Niederschlag, der beim Trocknen dunkelbraun wird und unter dem Polirstahl grüngelben Glanz annimmt. Aus den Analysen dieses in seiner Zusammensetzung nicht ganz constanten Salzes berechnet Will für die im leeren Raum getrocknete Verbindung die Formel $C_{10}H_2Ba_2O_{12} + 2HO$; nach dem Trocknen bei 100° ist sie wasserfrei $C_{10}H_2Ba_2O_{12}$. Beim Vermischen von rhodizons. Kali mit essigs. Bleioxyd entsteht ein dunkelrother flockiger Niederschlag, indem die überstehende Flüssigkeit eine schwach saure Reaction annimmt. Das so erhaltene, trocken blauschwarze Bleisalz entspricht im leeren Raum getrocknet der Formel $C_{10}HPb_3O_{12} + 2HO$; nach dem Trocknen bei 100 bis 120° ist es $C_{10}HPb_3O_{12}$. Das Silbersalz, $C_{10}HAg_3O_{12}$, ist ein purpurrother, in reinem Wasser etwas löslicher, nach dem Trocknen metallgrüner Niederschlag. Will nimmt hiernach als wahrscheinlichen Ausdruck für die Zusammensetzung der Rhodizonsäure die Formel $C_{10}H_4O_{12}$ an; Er betrachtet die Säure, wie die Leukonsäure, als dreibasisch, sofern in dem Blei- und Silbersalz 3 Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind. Die zweibasische Krokonsäure unterscheidet sich hiernach von der dreibasischen Rhodizonsäure nur durch 2 Aeq. Wasser (2 HO), welche letztere mehr enthält. Bezüglich der Umwandlung der Rhodizonsäure in Krokonsäure oder vielmehr des rhodizons. in krokons. Kali zeigt Will, dafs die bisher vermuthete gleichzeitige Bildung der Oxalsäure neben Krokonsäure, also die Spaltung der Rhodizonsäure in beide Säuren nach einer einfachen Gleichung, kein nothwendiger Factor zur Erklärung der Entstehung der Krokonsäure ist, wie sich diefs aus dem nachstehenden Verhalten ergiebt. Die völlig neutrale Lösung des rhodizons. Kali's hinterläfst beim Verdampfen selbst bei Luftzutritt einen rothbraunen Rückstand,

Rhodizonsäure.

der frei ist von Oxalsäure und dessen Lösung sich noch wie die ursprüngliche verhält. Die neutrale Lösung des rhodizons. Kali's absorbirt kaum Sauerstoff, versetzt man sie aber mit einem Alkali, so findet eine beträchtliche Sauerstoffaufnahme statt und die mifsfarbig gewordene Flüssigkeit hinterläfst dann beim Verdampfen neben krokons. und oxals. Kali (deren Gewicht weder unter sich, noch zum Kohlenstoffgehalt des ursprünglichen Salzes in einem bestimmten Verhältnifs steht) eine braune extractartige Substanz. Die Ursache der Bildung der Oxalsäure vermuthet Will in einer Verunreinigung des rhodizons. Kali's durch eine geringe Menge eines braunen Körpers, wahrscheinlich ein Product der Einwirkung des Kali's auf Steinöl, welches durch Weingeist nicht völlig entzogen werden kann. Behandelt man rhodizons. Kali wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers und unterwirft eine jede der gewonnenen Lösungen für sich der Verdampfung bei Gegenwart einiger Tropfen Kalilauge, so ist der Verdampfungsrückstand bräunlich und enthält dann Oxalsäure neben Krokonsäure, die letzten Portionen liefern dagegen einen rein schwefelgelben und oxalsäurefreien Rückstand von krokons. Kali. Es findet demnach bei der Umwandlung der Rhodizonsäure in Krokonsäure lediglich eine Aufnahme von Wasser statt. Die mit einem Alkali versetzte Lösung des rhodizons. Kali's enthält unmittelbar nach der Entfärbung noch keine Krokonsäure. Sie wird zwar nach dem Neutralisiren ähnlich dem krokons. Kali durch Blei-, Baryt- und Kalksalze grünlichgelb oder hellgelb gefällt, die Niederschläge sind aber keine krokons. Salze; der Barytniederschlag ist löslich in Säuren, selbst in Essigsäure, wodurch er sich von dem krokons. Baryt leicht unterscheidet; das Bleisalz hat nach einer Analyse noch die Zusammensetzung des rhodizons. Bleioxyds. Erst nach dem Verdampfen der alkalischen Lösung des rhodizons. Kali's und noch ehe der Rückstand ganz trocken ist, ändert sich das Verhalten derselben in der Art, dafs jetzt

Barytsalze einen in Säuren schwerlöslichen Niederschlag von krokons. Baryt geben.

Aus den Untersuchungen von Brodie (1) einerseits und seinen eigenen andererseits schliefst Will, dafs zwei als rhodizons. Kali bezeichnete Körper existiren. Der eine, von Brodie durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf reines Kohlenoxydkalium erhaltene, von der wahrscheinlichen Formel $C_{20}O_{16}K_6$ oder $C_{10}O_8K_3$, welcher sich beim Lösen in Wasser unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kali in krokons. Kali verwandelt, und der andere aus der schwarzen Masse zu gewinnende, nach seiner vollkommenen Bildung an der Luft unveränderliche und in Wasser sich ohne alkalische Reaction auflösende von der Formel $C_{10}H_2K_2O_{12}$. Dieser letztere, das eigentliche rhodizons. Kali, entsteht aus der Brodie'schen Verbindung nach der Gleichung $C_{10}K_3O_8 + H_3O_3 + O_3 = C_{10}H_2K_2O_{12} + KHO_2$.

Bei Einwirkung der Salpetersäure auf Fette entstehende Säuren.

A. E. Arppe (2) hat, im weiteren Verfolg seiner Versuche (3) über die durch Salpetersäure aus Fetten entstehenden Säuren, gefunden, dafs sich aus Ricinusöl grofse Quantitäten von Azelaïnsäure gewinnen lassen. Erhitzt man Ricinusöl 12 Stunden mit 2 Th. nach und nach zugefügter Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spec. Gew. und wiederholt diefs nach dem Abgiefsen der Säure mit dem sich bildenden ölartigen Körper, so liefert die unter Zusatz von Wasser verdampfte, von dem Oel getrennte Lösung eine weifse körnige Masse, welche durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus warmem Wasser von einem Oxalsäuregehalt befreit wird. Den in Wasser leichter löslichen Antheil der Krystalle entfernt man am besten durch Schmelzen, Zerreiben und Behandeln des Pulvers mit Wasser. Der in Wasser schwer lösliche Theil tritt

(1) Jahresber. f. 1859, 124. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXX, 288; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 192. — (3) Jahresber. f. 1860, 244.

an kalten Aether die Azelaïnsäure ab, während Korksäure zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Aethers löst man den Rückstand in heifsem Wasser und bringt die (von noch vorhandenem ölartigen Körper getrennte) Lösung zur Krystallisation. Die in glänzenden Blättern anschiefsende Azelaïnsäure wird vor dem völligen Erkalten von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt. Sie schmilzt etwas über 100°. Aus dem nicht flüchtigen ölartigen Oxydationsproduct läfst sich durch Auskochen mit Wasser (wobei viel Oenanthylsäure abdestillirt) ebenfalls noch Azelaïnsäure gewinnen. Eine Mischung von Azelaïnsäure und Korksäure (wie sie in obiger Mutterlauge enthalten ist) setzt sich nur als feines krystallinisches Mehl ab. Mandelöl liefert durch Behandlung mit Salpetersäure neben Oenanthylsäure und einem nicht flüchtigen fetten Oel, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure und Azelaïnsäure. Wallrath giebt bei 8- bis 10tägiger Behandlung mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spec. Gew., unter Entfernung der Lösung je nach 10 Stunden und Zurückgiefsen des Destillats, neben Oenanthylsäure und dem ölartigen Körper Bernsteinsäure und, in dem in Wasser schwerer löslichen Antheil, neben Korksäure zwei in Aether leichter lösliche Säuren, von welchen die eine pulverförmige bei 90° schmilzt; die andere, der Azelaïnsäure ähnliche, schmilzt bei 130°. Arppe beobachtete ferner, dafs bei der Sublimation der körnigen, Bernsteinsäure enthaltenden Krystallmasse eine neue Säure als Zersetzungsproduct entsteht, welche bei 153° schmilzt, sich schwer in Aether aber leichter in Wasser löst, als die Korksäure, und in prismatischen durchsichtigen Krystallen anschiefst. Er vermuthet, diese Säure sei die schon früher von Ihm aus den Oxydationsproducten der Oelsäure durch Sublimation erhaltene Säure, mit dem Schmelzpunkt 155°.

Bernsteinsäure.

A. Geuther (1) bestätigt die Angabe von Simp-

(1) Nachrichten von der k. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen 1861, 223; Ann. Ch. Pharm. CXX, 268.

Bernsteinsäure.

son (1) bezüglich der Umwandlung des Cyanäthylens in Bernsteinsäure. Er fand, dafs auch beim Erhitzen von Chloräthylen mit Cyankalium und Alkohol auf 150° Cyanäthylen gebildet wird, dafs aber die Umsetzung des Bromäthylens viel leichter stattfindet und zweitägiges Erhitzen im Wasserbade hierzu schon genügt. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende unreine Cyanäthylen kann unmittelbar durch Kochen mit Kalilauge in Bernsteinsäure verwandelt werden. Die aus dem Kalisalz abgeschiedene Säure wird dann durch Kochen mit Chlorwasser leicht entfärbt.

Kolbe (2) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs, analog wie die meisten der nach seiner Betrachtungsweise (3) 3 C_2O_2 enthaltenden dreibasischen (Tricarbon-) Säuren sich beim Erhitzen zu Kohlensäure und den zugehörenden 2 C_2O_2 enthaltenden zweibasischen (Dicarbon-) Säuren spalten, auch die letzteren durch weitergehende Zersetzung zu Kohlensäure und den zugehörigen 1 C_2O_2 enthaltenden einbasischen (Monocarbon-) Säuren zerfallen können, so z. B. die Bernsteinsäure Propionsäure, die Fettsäure Pelargonsäure ergeben könne gemäfs den Gleichungen :

$$2\,HO,\ (C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},\ O_2 = HO\cdot(C_4H_5)[C_2O_2],\ O + C_2O_4;$$

$$2\,HO,\ (C_{16}H_{16})''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},\ O_2 = HO\cdot(C_{16}H_{17})[C_2O_2],\ O + C_2O_4.$$

Wie Er dann vorläufig mitgetheilt hat (4), ist es Koch wirklich gelungen, aus der Bernsteinsäure durch Erhitzen mit Kalkhydrat Propionsäure darzustellen, doch nur in geringer Menge, da die Temperatur, bei welcher die Bernsteinsäure diese Zersetzung erleidet, der Tempe-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 432 und diesen Bericht bei Alkoholen und dahin Gehöriges. — (2) In Seinem Lehrb. d organ. Chem. II, 386. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 222. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 173; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 460; Rép. chim. pure IV, 148. Wie Kolbe hier auch mittheilt, fand Koch, dafs die Ricinelaïdinsäure beim Erhitzen mit Natronhydrat ganz dieselben Zersetzungsproducte liefert, wie die Ricinusölsäure.

Dibrombernsteinsäure.

marsäure gewonnenen Dibrombernsteinsäure zeigt sich jedoch keine Verschiedenheit. — Erhitzt man die in der Kälte mit kohlens. Natron neutralisirte Lösung der Dibrombernsteinsäure zum Sieden, so bildet sich rasch Chlornatrium und die sauer gewordene Flüssigkeit liefert beim Einkochen einen Krystallbrei, aus welchem durch Waschen mit Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren *saures monobromäpfels. Natron*, $C_8H_4BrNaO_{10}$, erhalten wird. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung in aus kleinen Schuppen bestehenden Warzen, oder beim langsamen Verdunsten in grofsen strahlig-gruppirten durchsichtigen Nadeln. Erhitzt man seine Lösung zum Sieden, unter Zusatz von Kalkwasser, bis zur alkalischen Reaction, so entsteht ein weifser krystallinischer Niederschlag von *weins. Kalk*, $C_8H_4Ca_2O_{12}$. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung des sauren monobromäpfels. Natrons entsteht Bernsteinsäure. Beim Neutralisiren des sauren Natronsalzes mit kohlens. Natron oder einer anderen Base scheint die Monobromäpfelsäure in Monobrommaleïnsäure überzugehen. Vermischt man die Lösung des sauren Natronsalzes mit essigs. Bleioxyd, so erhält man einen weifsen Niederschlag von der Zusammensetzung des *neutralen bromäpfels. Blei's*, $C_8H_3Pb_2BrO_{10}$; bei einer Darstellung war dieses Salz krystallinisch und enthielt 1 Mol. (H_2O_2) Wasser. Durch Zersetzung des Natronsalzes mit Salzsäure oder des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht eine der Brommaleïnsäure ähnliche, noch nicht näher untersuchte Säure. — Erhitzt man die mit Baryt oder kohlens. Baryt in der Kälte neutralisirte Lösung der Dibrombernsteinsäure zum Sieden, so scheidet sich aus der sauer werdenden Flüssigkeit zuerst etwas *weins. Baryt*, $C_8H_4Ba_2O_{12} + H_2O_2$, aus; beim weiteren Verdunsten des Filtrats erhält man weifse Warzen von *saurem monobrommaleïns. Baryt*, $C_8H_2BaBrO_8$, dessen Lösung, wie die der Säure (zum Unterschied vom monobromäpfels. Salz), beim Kochen mit Baryt oder Kalk

nur neutrale Salze der Brommaleïnsäure, aber kein weins. Salz giebt. Die *Monobrommaleïnsäure*, $C_8H_3BrO_8$, erhält man durch unvollständige Zersetzung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure und Behandeln des verdampften Filtrats mit Aether. Sie krystallisirt in Halbkugeln, welche aus prismatischen Krystallen bestehen, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 125 bis 126°, verliert bei etwa 150° Wasser, und zerfällt, analog der Maleïnsäure, bei 212° in Anhydrid und Wasser, welche beim Stehen des Destillats sich wieder zu krystallinischer Brommaleïnsäure vereinigen. Dieselben Producte erhält man auch bei vorsichtiger Destillation des sauren Barytsalzes. Durch Reduction der Brommaleïnsäure mit Natriumamalgam entsteht Bernsteinsäure, keine Maleïnsäure. Läfst man Brom bei 100° auf Brommaleïnsäure einwirken, so bildet sich neben viel Bromwasserstoff, etwas Kohlensäure und einer Spur Bromoform, eine sehr zerfliefsliche Säure, deren Bromgehalt der *Dibromweinsäure*, $C_8H_4Br_2O_{12}$, entspricht und die nach der Gleichung $C_8H_3BrO_8 + Br_4 + 2\,H_2O_2 = C_8H_4Br_2O_{12} + 3\,HBr$ entstehen könnte. — Das schwer rein zu erhaltende saure *brommaleïns. Natron* bildet eine strahlige Krystallmasse, ähnlich dem durch Verdunsten krystallisirten sauren bromäpfels. Natron. Das *saure Barytsalz*, $C_8H_2BaBrO_8$, ist dem direct aus Dibrombernsteinsäure erhaltenen ganz ähnlich; das *neutrale Barytsalz*, $C_8HBa_2BrO_8$ (bei 150°), ist eine weifse leichte, aus kleinen Krystallen bestehende Masse; das *neutrale Kalksalz*, $C_8HCa_2BrO_8 + 2\,H_2O_2$, bildet kleine weifse Warzen, welche über Schwefelsäure den halben, bei 150° den ganzen Wassergehalt verlieren. Das *Bleisalz*, $C_8HPb_2BrO_8 + H_2O_2$, ist ein weifser, krystallinisch werdender Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_8HAg_2BrO_8$, ist ein käsiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirt; es ist sehr beständig und bildet sich auch aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung des sauren bromäpfels. Natrons durch Fällung mit salpeters. Silber. Es scheint auch ein in Wasser leicht

Dibrombernsteinsäure.

Dibrombernsteinsäure. lösliches krystallisirbares saures Silbersalz zu existiren. Verdampft man die mit Kalk neutralisirte Lösung des sauren brommaleïns. Natrons, so erhält man kleine weifse Warzen des Doppelsalzes $C_8HCaNaBrO_8 + 2 H_2O_2$. Aehnliche Doppelsalze bilden sich, wenn saures bromäpfels. Natron mit Kalk, wenn saures brommaleïns. Natron mit Baryt, oder wenn saurer brommaleïns. Baryt mit Natron neutralisirt wird. — Eine neutrale Lösung von dibrombernsteins. Kalk wird beim Kochen rasch sauer. Versetzt man die siedende Lösung so lange mit Kalkwasser, bis sie nicht mehr sauer wird, so scheidet sich weins. Kalk (etwa $^1/_3$ der berechneten Menge) als krystallinisches Pulver aus. Die Mutterlauge enthält dann ein leicht lösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung des sauren monobromäpfels. Kalks, $C_8H_4CaBrO_{10}$, woraus sich ergiebt, dafs ein Theil der Dibrombernsteinsäure beim Kochen mit Kalk dieselbe Zersetzung wie durch Natron oder Baryt erleidet. Die aus Dibrombernsteinsäure durch Zersetzung des Silbersalzes oder durch Kochen mit Kalk entstehende, früher (1) wegen ihres optischen Verhaltens für Traubensäure gehaltene Säure scheint, wie auch die aus Fumarsäure sich bildende, nach Kekulé's Versuchen nicht völlig mit der natürlichen Traubensäure identisch zu sein. Sie giebt, wie diese, mit Kalksalzen, selbst mit Gypslösung, einen weifsen Niederschlag, der aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann, der sich in Salzsäure leicht löst und durch Ammoniak wieder krystallinisch gefällt wird. Aber das aus siedendem Wasser krystallisirte Kalksalz bildet würfelförmige Krystalle von der Formel $C_8H_4Ca_2O_{12} + 3 H_2O_2$, während das Kalksalz der natürlichen Traubensäure aus siedendem Wasser in kleinen weifsen Prismen krystallisirt, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_4Ca_2O_{12} + 4 H_2O_2$

(1) Jahresber. f. 1860, 257 u. 258.

entspricht. Der künstliche traubens. Kalk verliert, wie das Kalksalz der natürlichen Säure, den Wassergehalt bei 180 bis 200°. Fällt man künstlichen traubens. Kalk aus salzs. Lösung durch Ammoniak, so erhält man kleine prismatische Krystalle von dem Wassergehalt (4 Mol.) des gewöhnlichen Salzes; aber aus siedendem Wasser schiefst er stets in würfelförmigen Krystallen (mit 3 Mol. Wasser) an. Der künstliche traubens. Kalk ist ferner etwas löslicher in Wasser als das Kalksalz der gewöhnlichen Traubensäure. Eine Spaltung der künstlichen Traubensäure (im Natronammoniak- oder Cinchonicinsalz) in zwei Componenten gelang Kekulé nicht.

Fumar- und Maleïnsäure.

Kekulé (1) hat gezeigt, dafs Fumarsäure und Maleïnsäure leicht in Bernsteinsäure verwandelt werden können. Bringt man Fumarsäure bei Gegenwart von Wasser mit Brom in dem durch die Gleichung $C_8H_4O_8 + Br_2 = C_8H_4Br_2O_8$ ausgedrückten Verhältnifs zusammen, so verschwindet das Brom erst beim Erwärmen im Wasserbad und man erhält beim Erkalten weifse Krystalle von *Dibrombernsteinsäure*, $C_8H_4Br_2O_8$, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein sind. Die so gewonnene Säure, bei deren Bildung das Brom sich durch Addition mit der Fumarsäure verbindet, verhält sich genau wie die direct aus Bernsteinsäure (2) durch Substitution entstehende; sie liefert durch Zersetzung ihres Silbersalzes inactive Weinsäure. Mit Bromwasserstoff scheint sich die Fumarsäure unter Bildung von Monobrombernsteinsäure zu vereinigen. Die Verbindung erfolgt indessen nur langsam und bei längerem Erhitzen auf 120°. Dagegen kann man die Fumarsäure leicht in Bernsteinsäure über-

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 129; Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] XI, Nr. 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 257; Ann. chim. phys. [3] LXIII, 366; Instit. 1861, 286; Rép. chim. pure III, 484. — (2) Jahresber. f. 1860, 257.

Fumar- und Maleïnsäure.

führen, sowohl durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, wie durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand. Bringt man Fumarsäure mit Wasser und Natriumamalgam zusammen, so ist dieselbe durch directe Addition des Wasserstoffs nach wenigen Stunden in Bernsteinsäure verwandelt. Die Maleïnsäure verhält sich gegen Brom und Wasserstoff fast genau wie die mit ihr isomere Fumarsäure. Beim Erhitzen von Maleïnsäure mit Brom und Wasser auf 100° entsteht Dibrombernsteinsäure, aber gleichzeitig auch eine beträchtliche Menge von Bromwasserstoff, von welchem mit Fumarsäure nur Spuren gebildet werden, und eine in Wasser löslichere, noch nicht näher untersuchte Säure. Von Natriumamalgam wird die Maleïnsäure mit derselben Leichtigkeit reducirt, wie die Fumarsäure. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure läfst sich zwar die Maleïnsäure zu Bernsteinsäure reduciren, aber sie geht dabei vorher in Fumarsäure über. Erhitzt man Maleïnsäure mit concentrirter Jod- oder Bromwasserstoffsäure einmal zum Sieden, so krystallisirt Fumarsäure aus. Kekulé hebt noch hervor, dafs zwischen Bernsteinsäure und Fumarsäure dieselben Beziehungen bestehen, wie zwischen einigen sauerstofffreien oder sauerstoffärmeren Körpern, z. B. Aethylwasserstoff, C_4H_6, und Aethylen, C_4H_4, Propylalkohol, $C_6H_8O_2$ und Acrylalkohol, $C_6H_6O_2$ u. s. w. Er zeigt ferner, dafs sich die Fumarsäure zur Aepfelsäure genau verhalte, wie das Aethylen zum Alkohol, oder zur Dibrombernsteinsäure wie das Aethylen zum Aethylenbromür, oder zur Monobrombernsteinsäure wie das Aethylen zum Aethylbromür. Die Weinsäure verhalte sich zur Fumarsäure wie das Glycol zum Aethylen, so wie in der That auch Weinsäure durch Zersetzung des Bromids der Fumarsäure (Dibrombernsteinsäure) mit Silberoxyd gebildet werde, analog wie aus dem Bromid des Aethylens und einem Silbersalz ein Aether des Glycols entstehe.

Traubensäure.

H. Carlet (1) giebt an, im Anschlufs an seine frühere Mittheilung (2) über die Bildung der Traubensäure aus Dulcin, dafs die Flüssigkeit von der Einwirkung der Salpetersäure auf Dulcin oder Milchzucker, so lange sie noch alkalische Kupferlösung stark reducire, bei fortgesetzter Wirkung der Säure stets neue Mengen von saurem Kalisalz erhalte, nur bilde sich aus Dulcin Traubensäure, aus Milchzucker Weinsäure. Der mit dem Dulcin isomere und ebenfalls inactive Mannit liefert bei gleicher Behandlung Traubensäure wie das Dulcin, aber in weit geringerer Menge; aufserdem bildet sich etwas einer wenig löslichen Säure, welche Carlet für Schleimsäure hält. Der von Heintz (3) ausgesprochenen Ansicht, dafs die Weinsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker zunächst aus Schleimsäure entsteht, widerspricht Carlet, sofern nach seinen Versuchen aus Schleimsäure bei geeigneter Behandlung mit Salpetersäure Traubensäure sich bildet, während aus Milchzucker rechtsdrehende Weinsäure entsteht. Gewöhnlich enthält die letztere etwas Traubensäure, welche von der Schleimsäure abstammt. Verdünnte Salpetersäure bewirkt auch beim längeren Sieden mit rechtsdrehender Weinsäure nicht deren Umwandlung in Traubensäure; nach einer Angabe von Dessaignes findet diese Verwandlung bei längerer Einwirkung von Salzsäure in der Siedhitze statt. Die (aus Rohrzucker bereitete) Zuckersäure dreht, nach Carlet, die Polarisationsebene nach rechts (4).

Bezüglich der Untersuchungen von Th. Krug (5) über die Bleisalze verschiedener Säuren und die daraus abgeleitete Basicität derselben, verweisen wir auf die Ab-

(1) Compt. rend. LIII, 343; Instit. 1861, 281; J. pharm. [3] XL, 392; Bull. soc. chim. 1861, 101; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 17; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 79. — (2) Jahresber. f. 1860, 249. — (3) Jahresber. f. 1861, 261. — (4) Vgl. auch Pasteur's Bemerkungen (Bull. soc. chim. 1861, 103). — (5) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 209.

handlung, indem wir hier nur anführen, dafs nach Krug nicht nur, wie schon Heintz (1) dargethan, die Weinsäure und Zuckersäure, sondern auch die Traubensäure, Aepfelsäure und Schleimsäure mehr durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten, als man bisher annahm. Nach Krug sind die Traubensäure und die Aepfelsäure vierbasisch, die Schleimsäure sechsbasisch.

Weinsäure. Fr. Pilz (2) hat die früheren Versuche von Ballik (3) über das Verhalten der Weinsäure zu Chloracetyl wieder aufgenommen. Erwärmt man bei 100° getrocknete Weinsäure mit 4 Th. Chloracetyl (Phosphorchlorür enthaltendes Chloracetyl wirkt energischer als reines) mehrere Stunden in einem Destillirapparate, so dafs die Flüssigkeit stetig wieder zurückfliefst, destillirt dann das überschüssige Chloracetyl und die gebildete Essigsäure zuletzt im Kohlensäurestrom ab, so erhält man eine acetylirte Weinsäure, welche auf einer Thonplatte vollkommen getrocknet rein weifse prismatische Krystalle bildet. Zur weiteren Reinigung kann die trockene Verbindung auch im Kohlensäurestrom bei 140° sublimirt werden. Sie ist langsam aber reichlich in Wasser löslich; die Lösung reagirt stark sauer und zersetzt kohlens. Alkalien und kohlens. Silberoxyd. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls leichtlöslich. Die Krystalle schmelzen und sublimiren bei 135°; bei 250° tritt Sieden und Zersetzung unter Entwicklung von Essigsäure ein. Die Analyse entspricht der Formel $C_{16}H_8O_{14}$; für die Bildung der Verbindung giebt Pilz die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8 + 4\,(C_4H_3O_2Cl) = 2\,\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\(C_4H_3O_2)\end{matrix}\right\}O_6 + 4\,HCl$$

$+ 2\,(C_4H_3O_3)$. Beim Kochen der Verbindung mit Bleiessig entsteht ein gelblichweifses Pulver, $C_{12}H_6Pb_3O_{20}$,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 259. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIV (Abth. II), 47; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 281; Chem. Centr. 1861, 769; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 717; Rép. chim. pure IV, 188. — (3) Jahresber. f. 1858, 247.

dessen Bildung nach der Gleichung : $C_{16}H_8O_{14} + 8\,PbO + 2\,HO = C_{12}H_6Pb_8O_{20} + C_4H_4O_4$ erklärt wird. Zersetzt man die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff, so enthält das Filtrat Weinsäure. Die wässerige Lösung der acetylirten Weinsäure liefert beim Verdampfen im Wasserbade unter Entweichen von viel Essigsäure einen farblosen, erst nach längerer Zeit krystallinisch werdenden Syrup, der nach vollkommenem Austrocknen aus (nicht völlig reiner) Weinsäure besteht. Diese Spaltung in Essigsäure und Weinsäure tritt noch leichter beim Erwärmen der Acetylweinsäure mit verdünnter Kalilauge ein. Ammoniakgas wird von derselben unter Freiwerden von Wärme absorbirt. Neutralisirt man die wässerige Lösung der Säure mit kohlens. Natron, so erhält man sternförmig gruppirte Krystalle des Natronsalzes, $C_{16}H_{10}Na_2O_{20}$, dessen Sauerstoffgehalt nicht mit dem des hypothetischen Hydrats der Säure $C_{16}H_{12}O_{18}$ in Einklang steht. Das entsprechende Barytsalz ist unlöslich, das Kalksalz löslich; für das durch Digestion der Säure mit kohlens. Silberoxyd erhaltene, leicht zersetzbare lösliche Silbersalz wurde die Formel $C_{16}H_{11}AgO_{18}$ gefunden.

Citronensäure.

S. Cloëz (1) hat sich überzeugt, dafs die durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Citronensäure, citronens. Alkalien, Holzgeist und essigs. Methyl entstehenden Producte identisch sind. Die aus Citronensäure erhaltene ölige Flüssigkeit $C_6Cl_6O_2$ (welche von Städeler (2) als sechsfach-gechlortes Aceton betrachtet wird) siedet bei 204°; ihr spec. Gew. bei 12° ist = 1,744, ihre Dampfdichte bei 248° = 9,615 (berechnet 9,708). Sie besitzt alle characteristischen Eigenschaften des sechsfach-gechlorten essigs. Methyls. Mit Kali zerfällt sie in Chlorkalium,

(1) Compt. rend. LIII, 1120; Instit. 1861, 119; Bull. soc. chim. 1861, 119; Rép. chim. pure IV, 127; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 119; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 66; vgl. auch Jahresber. f. 1859, 482. — (2) Jahresber. f. 1859, 350.

Citronensäure.

trichloressigs. und kohlens. Kali; mit Ammoniak entsteht Trichloracetamid und eine in Lösung bleibende, in der Siedhitze in Salzsäure und Kohlensäure zerfallende Verbindung. Für die Bildung des sechsfach-gechlorten essigs. Methyls aus Citronensäure giebt Cloëz die Gleichung $C_{12}H_8O_{14} + 2HO + 16Cl = C_4Cl_3O_2(C_2Cl_3)O_2 + 6CO_2 + 10HCl$. Auf citronens. Alkalien wirkt das Chlor auch im zerstreuten Lichte ein, indem nach der Gleichung $C_{12}H_5K_3O_{14} + 2HO + 14Cl = C_4HCl_2O_2(C_2Cl_3)O_2 + 6CO_2 + 3KCl + 6HCl$, fünffach-gechlortes essigs. Methyl entsteht. Dieses ist identisch mit der Flüssigkeit, welche als Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Holzgeist bei Abschlufs des Sonnenlichts auftritt. Es zerfällt mit ätzenden Alkalien in dichloressigs. Kali, Chlorkalium und kohlens. Kali, nach der Gleichung $C_4HCl_2O_2(C_2Cl_3)O_2 + 6KO = C_4HKCl_2O_4 + 3KCl + C_2K_2O_6$. Wässeriges Ammoniak giebt ähnliche Producte; mit alkoholischem Ammoniak entsteht Dichloracetamid, $C_4H_3Cl_2NO_2$, an der Stelle des dichloressigs. Salzes. Bei der Einwirkung des Chlors auf Holzgeist und essigs. Methyl bilden sich an Chlor ärmere Producte; isolirt wurden die Aether $C_6H_3Cl_3O_4$, $C_6H_4Cl_2O_4$ und $C_6H_5ClO_4$. Brom wirkt selbst bei 100° und im directen Sonnenlicht nicht auf Citronensäure ein. Das von Cahours (1) als Bromoxaform beschriebene fünffach-gebromte essigs. Methyl entsteht (aufser aus Brom und citronens. Kali) auch aus Brom und Holzgeist und in grofser Menge beim Vermischen von Brom mit essigs. Methyl. Es zerfällt mit verdünnter Kalilösung (oder Ammoniak) nach der Gleichung $C_6HBr_5O_4 + 5KO + HO = C_2HBr_3 + 2KBr + C_2HKO_4 + C_2K_2O_6$, in Bromoform, Bromkalium, ameisens. und kohlens. Kali; Oxalsäure entsteht nur mit concentrirter Kalilauge. Alkoholische Kalilösung liefert *Dibromacetamid*, $C_4H_3Br_2NO_2$, welches aus heifsem

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 502.

Alkohol in langen, bei 154° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Itaconsäure.

Kekulé (1) hat das Verhalten der Itaconsäure gegen Brom und Natriumamalgam untersucht. Sie verbindet sich, wie die Fumarsäure und noch leichter als diese, direct mit Brom. Vermischt man 200 Grm. Itaconsäure, 250 Grm. Brom und 200 bis 250 Grm. Wasser, so erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst auf 60 bis 70°, alles Brom verschwindet und beim Erkalten erhält man eine Krystallkruste einer bromhaltigen Säure (zweifach-gebromte Brenzweinsäure) von der Formel $C_{10}H_6Br_2O_8$. Die Säure ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung ihrer Salze kann ohne Zersetzung unter Austreten von Brom nicht erhitzt werden. In Berührung mit Natriumamalgam verbindet sich die Itaconsäure nach der Gleichung $C_{10}H_6O_8 + H_2 = C_{10}H_8O_8$ direct mit 2 At. Wasserstoff, unter Bildung einer der Bernsteinsäure homologen Säure, welch Kekulé als *Brenzweinsäure* erkannt hat. Zur Darstellung dieser Säure trägt man in eine wässerige Lösung von Itaconsäure Natriumamalgam ein, bis die Flüssigkeit neutral ist, übersättigt dann mit Salzsäure und verdampft. Die eingetrocknete Masse wird mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug wieder verdunstet und der Rückstand mit Aether erschöpft. Die aus der ätherischen Lösung anschiefsende Brenzweinsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. Sie bildet sternförmig gruppirte Prismen oder wohlausgebildete gröfsere Krystalle, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt, wie die aus Weinsäure oder Traubensäure gewonnene, bei 110 bis 112°. Das neutrale Ammoniaksalz geht beim Verdunsten in saures, in Prismen krystallisirendes Salz, $C_{10}H_7(NH_4)O_8$, über, welches luftbeständig und leicht in

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 338; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 587; Instit. 1861, 361; Ann. ch. phys. [3] LXV, 117.

Itaconsäure. Wasser löslich ist. Das Barytsalz ist, bei 100° getrocknet, $C_{10}H_6Ba_2O_8$; es krystallisirt in farblosen, wasserhaltigen Prismen. Das Kalksalz, $C_{10}H_6Ca_2O_8 + 4\,HO$, ist in Wasser nur wenig, nicht in Alkohol löslich und verliert den Wassergehalt vollständig erst über 100°. Das Silbersalz, $C_{10}H_6Ag_2O_8$, ist schwer löslich und krystallisirt in mikroscopischen Prismen. — Die Dibrombrenzweinsäure (deren Bildung oben angegeben ist) zerfällt beim Kochen mit Basen sehr leicht, indem entweder nach der Gleichung $C_8H_6Br_2O_8 + 2\,H_2O_2 = C_{10}H_8O_{12} + 2\,HBr$ die beiden Bromatome durch $2\,HO_2$ ersetzt werden, oder nach der Gleichung $C_{10}H_6Br_2O_8 = C_{10}H_4O_8 + 2\,HBr$ als Bromwasserstoff austreten. Die erste dieser Reactionen findet bei Einwirkung von Silberoxyd statt, die zweite tritt beim Kochen der Säure mit kohlens. Alkalien, mit Baryt oder Kalk ein. Mit salpeters. Silber trübt sich die wässerige Lösung der Dibrombrenzweinsäure unter Ausscheiden von Bromsilber. Trägt man frisch gefälltes Silberoxyd in die Lösung der Säure ein, erwärmt bis alles Brom gefällt ist und verdampft dann das mittelst Schwefelwasserstoff vom Silber befreite Filtrat, so erhält man eine syrupartige, erst beim langen Stehen krystallisirende Säure, deren Barytsalz, bei 150° getrocknet, der Formel $C_{10}H_6Ba_2O_{12}$ entspricht. Sie ist demnach der Weinsäure homolog. Erhitzt man die mit Natron neutralisirte Lösung der Dibrombrenzweinsäure zum Sieden und fügt dann auf 1 Aeq. der Säure noch weitere 3 Aeq. Natron nach und nach zu, so krystallisirt aus der verdampften Flüssigkeit das durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigende Natronsalz einer neuen Säure, welche Kekulé *Aconsäure* nennt. Das *acons. Natron*, $C_{10}H_3NaO_8 + 6\,HO$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in durchsichtigen dünnen rhombischen Tafeln, welche an der Luft langsam verwittern. Das Barytsalz, $C_{10}H_3BaO_8$ (bei 150°), bildet sich in ähnlicher Weise wie das Natronsalz und wird durch Alkohol aus der concentrirten Lösung in Flocken gefällt. Die Säure ist krystal-

lisirbar und in Wasser leicht löslich. — Kekulé giebt weiter an, dafs beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit trockenem Brom auf 140°, *Monobromcitraconsäureanhydrid*, $C_{10}H_3BrO_{10}$, entsteht. Es siedet bei etwa 225°, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirt aus Aether, besser aus Schwefelkohlenstoff in grofsen Blättern.

Milchsäure und Abkömmlinge derselben.

A. Wurtz und C. Friedel (1) haben eine Anzahl neuer Verbindungen der Milchsäure untersucht, deren Bildung und Zusammensetzung Sie als eine weitere Stütze für die Ansicht betrachten, dafs die Milchsäure mit der Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ das zweiatomige Radical Lactyl $(C_6H_4O_2)''$ enthalte, welches sich durch Oxydation von dem Propylen, C_6H_6, ableite, wie das Acetyl vom Aethyl. Aufser dem von Wurtz beschriebenen Milchsäureäther mit 2 At. Aethyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ (2) und der Aethylmilchsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_6H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$ (3), welche letztere aus dem Milchsäureäther durch Kochen mit Kali entsteht, existirt noch der von Strecker (4) durch Destillation des milchs. Kalks mit ätherschwefels. Kali erhaltene neutrale Milchsäureäther, $C_{12}H_{10}(C_4H_5)_2O_{12}$, oder nach Wurtz und Friedel $\left.\begin{matrix}H\\C_6H_4O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$. Dieser letztere Aether bildet sich nach Ihnen sehr leicht beim mehrstündigen Erhitzen von syrupartiger Milchsäure mit absolutem Alkohol auf 170° in zugeschmolzenen Röhren und fractionirter Destillation des Products. Er ist neutral, siedet bei 156° unter dem Druck von 753^{mm}, hat das spec. Gew. 1,0542 bei 0° und 1,042 bei 13° und

(1) Ann. chim. phys. [3] LXIII, 101; im Ausz. Compt. rend. LII, 1067; Rép. chim. pure III, 331; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 369; Chem. Centr. 1861, 661; J. pr. Chem. LXXXIV, 177; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 408. — (2) Jahresber. f. 1859, 294. — (3) Jahresber. f. 1860, 272. — (4) Jahresber. f. 1852, 495.

Milchsäure und Abkömmlinge derselben.

die Dampfdichte = 4,14 (berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}O_6$ = 4,07). Der Aether ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich und zerfällt damit, wie auch Strecker beobachtete, schon in der Kälte in Milchsäure und in Alkohol. Kalium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung und unter Bildung der mit dem äthylmilchs. Kali isomeren klebrigen Verbindung, $\left.\begin{matrix} K \\ C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$. Behandelt man diese in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständiger bei 100°, neben Jodkalium Milchsäureäther mit 2 At. Aethyl, $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O$, welcher (nach der Abscheidung durch Wasser) zwischen 150 und 160° übergeht. Die Aethylmilchsäure verwandelt sich, wie Butlerow (1) nachgewiesen hat, bei Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl, ebenfalls in den Diäthylmilchsäureäther. Es ergeben sich hieraus die Beziehungen, welche zwischen den verschiedenen Aethern der Milchsäure bestehen. Zwei davon, die Aethylmilchsäure und der Monoäthyläther, bieten eins der sonderbarsten Beispiele von Isomerie. Beide entstehen aus derselben Säure, beide enthalten nur 1 At. Aethyl, aber der eine Körper ist eine starke Säure, der andere ist neutral. Es erklärt sich dieſs aus der verschiedenen Rolle, welche die beiden typischen Wasserstoffatome der Milchsäure spielen. Das eine Atom ist stark basisch, d. h. leicht ersetzbar durch ein Metall oder durch eine Atomgruppe wie Aethyl, und in beiden Fällen entsteht eine neutrale Verbindung, ein Salz oder ein Aether. Das andere Wasserstoffatom ist leicht durch sauerstoffhaltige Atomgruppen, durch die Radicale einbasischer Säuren (wie in der Benzo- und Butyrylmilchsäure) ersetzbar. Tritt eine indifferente Atomgruppe, wie

(1) Vgl. S. 380.

Milchsäure und Abkömmlinge derselben.

Aethyl, an seine Stelle, so entsteht eine Säure, da das basische Wasserstoffatom dabei unberührt bleibt. Dieses zweite Wasserstoffatom besitzt demnach noch die Eigenschaften des typischen Wasserstoffs des Propylglycols, aus dem sich die Milchsäure ableitet, während die Eigenschaften des anderen Wasserstoffatoms des Propylglycols durch das Eintreten von Sauerstoff in das Radical verändert sind. Wenn es gelingt, die Milchsäure $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ in die Säure $\left.\begin{matrix} C_6H_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ (Malonsäure ?) umzuwandeln, so werden, in Folge des weiteren Eintretens von Sauerstoff in das Radical, die beiden typischen Wasserstoffatome basische Eigenschaften annehmen. Die Milchsäure ist das intermediäre Glied, zwischen dieser sauerstoffreicheren Säure und dem Propylglycol, wie die Glycolsäure das intermediäre Glied zwischen der Oxalsäure und dem Glycol ist. Die Beziehungen zwischen den beiden Reihen von Milchsäureverbindungen drücken Wurtz und Friedel durch die nachstehenden Formeln aus:

	Milchs. Kali	*Milchs. Monoäthyläther*	*Milchs. Aethyl-Kali*	
Milchsäure $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} K \\ C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$	*Milchs. Diäthyläther* $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$
	Butyrylmilchsäure	*Aethylmilchsäure*	*Aethylmilchs. Kali*	
	$\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_6H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_6H_4O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_4$	

Die Aetherarten der Salicylsäure (von welchen Wurtz und Friedel den mit Gaultheriaöl isomeren Monomethyläther $C_{14}H_4O_2$, C_2H_3, H, O_4 und den Dimethyläther, $C_{14}H_4O_2(C_2H_3)_2$, O_4, als von Cahours dargestellt erwähnen) lassen sich durch ganz analoge Formeln ausdrücken. Das durch Behandlung von Lactid, $C_6H_4O_4$, mit trockenem Ammoniakgas (weniger rein mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak) sich bildende *Lactamid*

Milchsäure und Abkömmlinge derselben.

betrachten Wurtz und Friedel als ein Monamid, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_2)''HO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_5O_4)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$, oder auch analog den für die Lactäthylamide aufgestellten Das Diamid $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, liefs sich weder aus Chlorlactyl, noch aus Lactid oder den Aethern der Milchsäure mittelst Ammoniak darstellen. Aethylamin vereinigt sich dagegen leicht und unter Wärmeentwickelung, entsprechend der Gleichung $C_6H_4O_4 + C_4H_7N = C_{10}H_{11}NO_4$, mit Lactid, zu einer krystallinischen Masse von *Lactäthylamid*, welches aus Alkohol krystallisirt und bei 48° schmilzt. Es erstarrt bei 40° (wobei das Thermometer wieder auf 46°,5 steigt), siedet bei 260°, destillirt ohne Veränderung, zerfällt mit Kali in Milchsäure und Aethylamin und ist isomer mit dem Aethyllactamid (Lactamethan) (1), welches durch Einwirkung von Ammoniak auf Milchsäureäther entsteht, bei 220° siedet und durch Kali in Aethylmilchsäure und in Ammoniak zersetzt wird. Wurtz und Friedel drücken die isomeren Beziehungen beider durch die nachstehenden Formeln aus :

Lactäthylamid

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''(C_4H_5)HN\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } \begin{matrix}\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}$$

Aethyllactamid

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''H_2N\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_2 \text{ od. } \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}$$

Das Lactyl besitzt wie andere mehratomige Radicale die Eigenschaft, in mehrfacher Anzahl in ein Molecul einzutreten, unter Bildung von auf condensirtere Typen zurückführbare Verbindungen, welche Wurtz und Friedel *Polylactylverbindungen* nennen. So enthalten die *Dilactyläther* 2 At. Lactyl. Der *Monoäthyl-Dilactyläther*, $C_{16}H_{14}O_{10}$ $= \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2'')\\(C_6H_4O_2'')\\(C_4H_5)\\H\end{matrix}\right\}O_6$, entsteht neben Chlorkalium beim mehr-

(1) Jahresber. f. 1859, 294.

Milchsäure und Abkömmlinge derselben.

tägigen Erhitzen von Chlormilchsäureäther mit milchs. Kali in alkoholischer Lösung auf 100° in zugeschmolzenen Röhren: $(C_6H_4O_2), (C_4H_5), Cl, O_2 + C_6H_4O_2, HK, O_2 = KCl + 2(C_6H_4O_2)(C_4H_5)H, O_6$. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Aether als ölartiges Liquidum ab, welches nach der Entwässerung durch Chlorcalcium durch fractionirte Destillation rein erhalten wird. Er ist farblos, von 1,134 spec. Gew. bei 0°, siedet gegen 235° und zerfällt bei zweitägigem Erhitzen mit Wasser auf 100° vollständig in Alkohol und in Milchsäure. Wurtz und Friedel vermuthen, daſs der *Diäthyl-Dilactyläther*, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2''\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_6$, aus Chlormilchsäureäther und äthylmilchs. Kali entstehen werde. Betrachtet man die wasserfreie Milchsäure von Pelouze als Dilactylsäure, $\left.\begin{matrix}2(C_6H_4O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$, so sind die obigen Verbindungen die Aether derselben. Sofern der vollkommen getrocknete milchs. Kalk bei 250 bis 280° eine der Gleichung $2\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\HCa\end{matrix}\right\}O_4\right) = H_2O_2 + \left.\begin{matrix}2(C_6H_4O_2)''\\2\,Ca\end{matrix}\right\}O_6$ entsprechende Menge Wasser (8,2 pC.) verliert und der weiſse aufgeblähte Rückstand nach der Behandlung mit absolutem Alkohol (worin er weniger löslich ist als der gewöhnliche milchs. Kalk) auch die Zusammensetzung des dilactyls. Kalks, $\left.\begin{matrix}2(C_6H_4O_2)\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_6$ besitzt, glauben Wurtz und Friedel an die Existenz dilactyls. Salze. Mit Wasser in Berührung verwandelt sich der dilactyls. Kalk in das Kalksalz der gewöhnlichen Milchsäure. — Erhitzt man Lactid mehrere Tage mit Diäthylmilchsäureäther auf 140°, so bildet sich nach der Gleichung $2(C_6H_4O_2, O_2) + \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}3(C_6H_4O_2)''\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_8$ der *Diäthyl-Trilactyläther* als farblose, sehr dicke, bei etwa 270° siedende Flüssigkeit, welch durch Kali in Alkohol und Milchsäure sich spaltet. Als Destillationsrückstand des Trilactyläthers bleibt eine dicke, fast schwarze Substanz (wahrscheinlich eine noch verdichtetere

Milchsäure und Abkömmlinge derselben.

Form des Aethers), welche im leeren Raum farblos, aber unter theilweiser Zersetzung, übergeht. Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Monoäthyl-Trilactyläthers, $C_{22}H_{18}O_{14} = \left.\begin{matrix}3\,(C_6H_4O_2)'' \\ C_4H_5H\end{matrix}\right\}O_8$, erhielten Wurtz und Friedel bei der Destillation des Monoäthyl-Dilactyläthers, und zwar in der gegen 270° übergehenden Portion. — Das Lactid verbindet sich nicht mit Bernsteinäther, selbst nicht beim viertägigen Erhitzen auf 180°. Erhitzt man ein Gemenge von neutralem bernsteins. Kali, Chlormilchsäureäther und Alkohol mehrere Tage auf 200° und destillirt sodann, so geht bei 150 bis 160° Milchsäureäther, bei 210 bis 220° Bernsteinsäureäther und bei 250 bis 270° eine kleine Menge eines Körpers über, welcher nach der Analyse *Diäthyl-Dilactyl-Succinyläther*, $C_{28}H_{22}O_{16} = \left.\begin{matrix}2\,(C_6H_4O_2)'' \\ (C_8H_4O_4)'' \\ 2\,(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_8$, zu sein scheint. Beim Stehen setzt diese Verbindung kleine Krystalle (Lactid?) ab. — Erhitzt man Chlormilchsäureäther mit einer alkoholischen Lösung von äthylbernsteins. Kali auf 140°, so entsteht neben Chlorkalium *Diäthyl-Lactyl-Succinyläther* (Bernsteinmilchsäureäther), $C_{22}H_{18}O_{12} = \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_8H_4O_4)'' \\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_6$, als ölartige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von dem spec. Gew. 1,119 bei 0° und dem Siedepunkt 280°. Er zerfällt, mit Barytwasser erhitzt, in Alkohol, Bernsteinsäure und Milchsäure. Wurtz und Friedel heben noch hervor, dafs die Fähigkeit vielatomiger Radicale, sich in einer und derselben Verbindung anzuhäufen, auch in der Mineralchemie (bei den polyatomigen Phosphor- und Kieselverbindungen) sich wieder finde und dafs z. B. der Sphen mit den Formeln $\left.\begin{matrix}(Si_2O_2)'' \\ (Ti_2O_2)'' \\ Ca_2\end{matrix}\right\}O_6$ oder $\left.\begin{matrix}Si_2'''' \\ Ti_2'''' \\ Ca_2''\end{matrix}\right\}O_{10}$ ein Salz vielatomiger Radicale darstelle.

Milchsäure und Abkömmlinge derselben.

Friedel und Machuca (1) haben aus Brompropionsäure Milchsäure dargestellt, um darzuthun, dafs die auf analoge Weise aus Brombuttersäure erhaltene Butylmilchsäure (Oxybutyrylsäure) der wahren Milchsäure homolog ist. Durch mehrtägiges Erhitzen von 1 Aeq. Propionsäure und 2 Aeq. Brom auf 150° und fractionirte Destillation des Products erhielten Sie die zwischen 190° und 210° übergehende Brompropionsäure. Durch Behandlung mit Silberoxyd, Abscheidung des Silbers aus dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff und Verdampfen der mit Zinkoxyd gesättigten Lösung wurden Krystalle erhalten, identisch in der Form wie in der Zusammensetzung mit dem wahren milchs. Zinkoxyd. Auch die Untersuchung des Kupfer- und des Kalksalzes (2) der durch die Umwandlung der Propionsäure erhaltenen Säure bestätigten die Identität derselben mit der Milchsäure.

A. Butlerow (3) hat, wie schon im Jahresb. f. 1860, 389 erwähnt ist, gefunden, dafs die durch die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Jodoform entstehende Säure $C_{10}H_{10}O_6$ (die Valerolactinsaure) identisch ist mit der Aethylmilchsäure, welche Wurtz (4) durch Einwirkung von Aetzkali auf Milchsäurediäthyläther erhalten hat. Erhitzt man diese Säure mit Wasser und Zweifach-Jodphosphor oder mit

(1) Compt. rend. LIII, 408; Bull. soc. chim. 1861, 93; Instit. 1861, 314; Ann. Ch. Pharm. CXX, 285; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 671; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 87; J. pr. Chem. LXXXV, 506; Rép. chim. pure IV, 17. — (2) Die Redaction der Annalen d. Chem. u. Pharm. bemerkt (gelegentlich der Mittheilung der Untersuchung von Friedel und Machuca), dafs die bezüglich des Wassergehaltes dieser Salze gefundenen Resultate nicht mit dem für die Salze der durch Gährung entstandenen Milchsäure Bekannten übereinstimmen, und dafs der für das Kalksalz gefundene Wassergehalt der des aus Wasser krystallisirten Kalksalzes der Fleischmilchsäure und nicht der durch Gährung entstandenen Milchsäure sei. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 325; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 190; Chem. Centr. 1861, 786; J. pr. Chem. LXXXV, 187; Rép. chim. pure III, 265; Bull. soc. chim. 1861, 9. — (4) Jahresber. f. 1860, 272.

Milchsäure und Abkömmlinge derselben.

sehr concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich bald Jodäthyl ab. Die saure vom Jodäthyl getrennte Lösung liefert nach dem Sättigen mit Kali durch Destillation mit überschüssiger Weinsäure verdünnte Propionsäure. Butlerow überzeugte sich, dafs beim Erhitzen von 1 Aeq. Aethylmilchsäure mit 1 Aeq. Jodwasserstoff neben Jodäthyl Milchsäure, bei 1 Aeq. Aethylmilchsäure und 3 Aeq. Jodwasserstoff aber Propionsäure gebildet wird, was beweist, dafs die letztere durch Reduction der zuerst gebildeten Milchsäure entsteht. Er fand ferner, dafs der (durch Behandlung des Silbersalzes der aus Alkoholnatrium und Jodoform gebildeten Säure mit Jodäthyl erhaltene) Aether nach seinen Eigenschaften mit dem Wurtz'schen Milchsäurediäthyläther übereinstimmt, und dafs kein Unterschied für das Kalk-, Zink- und Silbersalz beider Säuren besteht (1).

Da Sulfoessigsäure nach der Gleichung $C_4H_4O_{10}S_2 + 2\,SO_3 - 2\,CO_2 = C_2H_4O_{12}S_4$ bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure Methionsäure liefert, und Alanin zu Taurin, Milchsäure zu Isäthionsäure in einem ähnlichen Zusammensetzungsverhältnisse stehen, wie Sulfoessigsäure zu Methionsäure, so untersuchte A. Strecker (2) das Verhalten des Alanins und der Milchsäure zu rauchender Schwefelsäure. Alanin schwärzt sich beim Erhitzen damit unter Entwicklung von schwefliger Säure, ohne wesentliche Zersetzung des Alanins und ohne Bildung von Taurin. Syrupdicke Milchsäure oder trockner milchs. Kalk liefert nach dem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure, Neutralisiren der verdünnten Flüssigkeit mit kohlens. Baryt und Erkalten des heifsen Filtrats Krystalle von methions.

(1) Butlerow theilt noch mit, dafs nach Versuchen von Saitzeff die Anissäure (Kolbe's Oxymethylbenzoësäure) bei der Behandlung mit Jodwasserstoff Jodmethyl liefere. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 290; im Ausz. Compt. rend. LII, 1271; Rép. chim. pure III, 347; Chem. Centr. 1861, 704.

Baryt, $C_2H_2Ba_2S_4O_{12} + 4\,HO$, welches Salz, wie das früher (1) von Strecker analysirte, die Eigenschaft zeigt, dafs es im ganz reinen Zustande den Wassergehalt erst bei 140° verliert, während das weniger reine, nicht aus Salzsäure umkrystallisirte schon bei 100° wasserfrei wird.

Pfeiffer untersuchte, wie H. Ludwig (2) mittheilt, milchs. Kalk, welcher aus Extractum Taraxaci beim Aufbewahren sich in Krystallen abgesetzt hatte. Der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes entspricht der Formel $C_6H_5CaO_6 + 5\,HO$; für das durch Zersetzung des Kalksalzes mit schwefels. Kupferoxyd dargestellte, aus Weingeist krystallisirte Kupfersalz wurde die Formel $C_6H_5CuO_6 + 2\,HO$ gefunden.

Leucinsäure.

P. Waage (3) hat die Leucinsäure und einige ihrer Salze näher untersucht. Zur Darstellung der Säure behandelt man eine Lösung von gereinigtem Leucin (4) in kochendem, mit Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser mit salpetriger Säure, so lange sich Stickgas entwickelt. Die erkaltete braune Flüssigkeit schüttelt man wiederholt mit Aether und verdampft die ätheri-

(1) Jahresber. f. 1856, 511. — (2) Arch. Pharm. [2] CVII, 8; Bemerkungen, welche Erlenmeyer gelegentlich dieser Mittheilung macht, vgl. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 608; vgl. auch Jahresber. f. 1857, 309. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 295; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 476; Chem. Centr. 1861, 667; Ann. chim. phys. [3] LXIII, 375; J. pharm. [3] XL, 154; Rép. chim. pure III, 492. — (4) Das Leucin stellte Waage im Wesentlichen nach dem von Schwanert (Jahresber. f. 1857, 538) beschriebenen Verfahren dar, durch längeres Kochen von Ochsenhorn mit Schwefelsäure, Zusatz von überschüssiger Kalkmilch, Kochen des Filtrats und Ausfällen des Kalks mit Oxalsäure. Die stark fluorescirende Flüssigkeit wurde dann mit Kupfervitriol versetzt, aus dem Filtrat das gelöste Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff entfernt und dann erst die grofsentheils entfärbte Lösung zur Krystallisation verdampft. Das erhaltene Leucin wurde aus Wasser und verdünntem Weingeist umkrystallisirt und endlich durch Kochen mit wenig Bleioxydhydrat und Ausfällen des Blei's mit Schwefelwasserstoff entfärbt. Das so gewonnene Leucin enthielt noch 2 pC. Asche und eine Spur Schwefel.

Leucinsäure. schen Auszüge. Die zurückbleibende Leucinsäure (1) wird in viel Wasser gelöst und in der Siedehitze mit essigs. Zinkoxyd versetzt. Das niederfallende Zinksalz liefert nach dem Auswaschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus Alkohol und Zersetzung mit Schwefelwasserstoff farblose, beim Stehen in Nadeln krystallisirende Leucinsäure. Sie reagirt stark sauer, schmeckt schwach bitter, und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat sie die Formel $C_{12}H_{12}O_6$. Sie schmilzt bei 73° und sublimirt theilweise bei 100°, indem eine in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichtlösliche syrupartige Masse von Leucinsäureanhydrid bleibt. Die Salze der Leucinsäure unterscheiden sich von denen der Milchsäure durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und gröfsere Löslichkeit in Weingeist. Die Salze der Alkalien und des Ammoniaks krystallisiren nicht; das Kalksalz bildet farblose, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das Barytsalz, $C_{12}H_{11}BaO_6$, wird durch Digeriren der wässerigen Säure mit kohlens. Baryt erhalten und krystallisirt aus Weingeist in dem Leucin ähnlichen Blättern. Das Zinksalz, $C_{12}H_{11}ZnO_6 + HO$, bildet seideglänzende leichte Schuppen, welche bei 100° den Wassergehalt verlieren und sich in 300 Theilen Wasser von 16°, in 204 Theilen Wasser von 100°, weit leichter aber in Weingeist lösen. Leucins. Kupferoxyd, $C_{12}H_{11}CuO_6$, erhält man beim Vermischen der Säure mit essigs. Kupferoxyd als grünen flockigen Niederschlag, der in Wasser nur schwer löslich ist, aber aus Weingeist in schwach blaugefärbten, voluminösen Schuppen krystallisirt. Das Silbersalz, $C_{12}H_{11}AgO_6$, ist farblos, in Wasser ziemlich löslich und wird durch Kochen der Säure mit Silberoxyd oder durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpeters. Silber erhalten.

(1) Die wässerige, durch Aether von Leucinsäure befreite Lösung hinterläfst beim Verdampfen viel Leucinsalpetersäure.

Campher-säure. Chlor-camphoryl.

Erhitzt man, nach A. Moitessier (1), ein Gemenge von 1 Aeq. Camphersäurehydrat und 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid 8 bis 10 Stunden lang auf 100°, so zerfällt die Camphersäure nach der Gleichung $C_{20}H_{16}O_8 + 2 PCl_5 = C_{20}H_{14}O_4, Cl + 2 PO_2Cl_3 + 2 HCl$ in Chlorcamphoryl, Salzsäure und Phosphoroxychlorür. Wenn der Retorteninhalt beim Erkalten keine Krystalle von wasserfreier Camphersäure mehr absetzt, so erhöht man die Temperatur auf 150°, zur Verjagung des Phosphoroxychlorürs. Das Chlorcamphoryl bleibt in der Retorte. Wasserfreie Camphersäure wird nur schwierig von Phosphorsuperchlorid angegriffen, am besten noch, wenn beide Körper in Phospheroxychlorür gelöst sind. Das *Chlorcamphoryl*, $C_{20}H_{14}O_4, Cl$, ist eine gelbliche, durchdringend riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und damit langsam in Camphersäure und Salzsäure zerfallend. In der Wärme wird es braun und bei 200° zersetzt es sich vollkommen in Salzsäure, sublimirendes Camphersäureanhydrid und in dickes, nach Citronen riechendes Oel, während ein braunes Harz zurückbleibt. Mit kohlens. Ammoniak oder Ammoniakgas liefert das Chlorcamphoryl Camphoramid, $C_{20}H_{18}N_2O_8$, welches sich in Alkohol und Aether löst und beim Verdunsten als eine klebrige, erst nach Wochen erstarrende Masse bleibt. Anilin erstarrt mit Chlorcamphoryl zu einem Körper, der Camphoranilid zu sein scheint.

Gerbsäure.

Stenhouse (2) hat einige Beobachtungen über verschiedene Arten von Gerbsäure mitgetheilt. Sumachgerbsäure, durch Fällung eines concentrirten Sumachdecocts mit essigs. Blei und Zersetzen des gelben Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhalten, ist identisch mit der Eichengerbsäure. Dieselbe liefert, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Gallussäure und die Lösung zeigt dann die Reactio-

(1) Compt. rend. LII, 871; im Ausz. Rép. chim. pure III, 380; Ann. Ch. Pharm. CXX, 252. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 401; Pharm. Journ. Trans. [2] III, 329; Dingl. pol. J. CLXV, 150.

nen des Zuckers. Ganz so verhält sich auch die Gerbsäure der chinesischen Galläpfel. Der Gerbstoff des grünen oder schwarzen Thee's giebt dagegen bei der Behandlung mit Schwefelsäure weder Gallussäure (welche indessen in kleiner Menge im Thee stets vorhanden ist), noch Zucker, sondern einen dunkelbraunen, in Wasser kaum, aber in Alkohol löslichen, nicht krystallisirbaren Körper. Die Rinde von *Quercus pedunculata* enthält einen Gerbstoff, der mit Schwefelsäure keine Gallussäure, aber Zucker und einen rothbraunen, in Alkohol schwer löslichen Niederschlag giebt. Aehnlich verhält sich der Gerbstoff der Valonia (von *Quercus Aegilops*), der Granatäpfelrinde und der Myrobalanen (von *Terminala Chebula*). Von den Eisenoxydsalze grün fällenden Gerbstoffarten wurde nur mit dem Gerbstoff der Weidenrinde Zucker erhalten. Der Catechugerbstoff, der Gerbstoff der Rinde von *Alnus glutinosa*, Pinus larix und Rhizophora Mangl (Mangroverinde) lieferten dagegen keinen Zucker als Spaltungsproduct mittelst Schwefelsäure.

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

A. Knop (1) fand die Krystallform der Chinasäure monoklinometrisch, die Neigung von $0 P : \infty P \infty = 48^\circ 28'$; $\infty P : \infty P = 132^\circ 20'$ (im klinodiagonalen Hauptschnitt), $0 P : \infty P = 52^\circ 40'$; $(P \infty) : (P \infty) = 128^\circ 50'$; $(^3/_2 P \infty) : 0 P = 144^\circ 20'$ und das Verhältniſs der Orthodiagonale : Klinodiagonale : Hauptaxe = 1,6947 : 1 : 1,0831. Es wurden auſser den genannten noch die Flächen $\infty P \infty . + P . m P \infty$, und die beiden $(^3/_2 P \infty)$ und $(\infty P \infty)$, ausschlieſslich an der rechten Seite der Orthodiagonale beobachtet. Die Krystalle sind nach 0 P unvollkommen spaltbar.

C. Zwenger und S. Siebert (2) haben nachgewiesen (wie Ersterer früher (3) für das Heidelbeerkraut), daſs

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 327. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 77; im Ausz. Rép. chim. pure III, 400. — (3) Jahresber. f. 1860, 278.

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

auch die Kaffeebohnen Chinasäure enthalten, was nach der Beobachtung von Stenhouse, dafs der mit Kalkmilch bereitete Auszug derselben mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon liefere, zu vermuthen war. Zur Darstellung der Chinasäure werden die zerstofsenen Kaffeebohnen wiederholt mit Wasser ausgekocht, der mit Kalkmilch versetzte Auszug eingedampft und der syrupartige Rückstand mit dem doppelten Volum starken Alkohols vermischt. Die überstehende, das Caffeïn enthaltende Lösung wird nach 24 Stunden von dem Niederschlag getrennt, letzterer nach dem Waschen mit Weingeist und Abpressen, in heifsem Wasser gelöst und die Lösung zuerst (zur Entfernung von Gerbsäure) mit Bleizucker, dann mit Bleiessig gefällt. Der letztere Niederschlag liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat mit kohlens. Kalk neutralisirt, nach längerem Stehen der verdampften Lösung chinas. Kalk in krystallinischen Krusten. Zwenger und Siebert untersuchten die aus dem Kalksalz abgeschiedene Säure und mehrere damit dargestellte Salze und fanden durchaus keinen Unterschied der aus Chinarinden, Heidelbeerkraut oder aus Kaffeebohnen gewonnenen Säure. 5 Kilogrm. Javakaffee lieferten 24 Grm. chinas. Kalk, was etwa 0,3 pC. Chinasäure entspricht. Auch in dem Auszug der gebrannten Kaffeebohnen ist Chinasäure enthalten. Die von Payen (1) aus dem Kaffee gewonnene krystallisirbare Säure, die Chlorogensäure, halten Zwenger und Siebert für Chinasäure (2). Die Blätter des Kaffeebaums

(1) Ann. Ch. Pharm. LX, 289. — (2) O. Hesse (Chem. Centr. 1861, 352) versuchte vergeblich, aus Kaffeeextract direct Carbohydrochinonsäure (vgl. Jahresber. f. 1860, 280) darzustellen, deren Identität mit Kaffeesäure Er vermuthete. Aus dem mit Brom versetzten Extract gelang es jedoch, nach dem Neutralisiren mit kohlens. Bleioxyd und Behandeln des concentrirten Filtrats mit Aether, Krystalle von den Eigenschaften der Carbohydrochinonsäure zu erhalten, deren Bildung sich aus der von Zwenger und Siebert nachgewiesenen Anwesenheit der Chinasäure erklärt.

enthalten wahrscheinlich mehr von der Säure als die Bohnen, und dieselbe ist, wie es scheint, noch in vielen anderen Pflanzen (*Ligustrum vulgare*, *Hedera helix*, *Quercus Ilex*, *Ulmus campestris*, *Fraxinus excelsior* u. s. w.) enthalten, sofern ihre Auszüge, nach Stenhouse, mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon geben.

Schoonbroodt (1) hat einige unvollständige Angaben über Zersetzungsproducte der Chinasäure veröffentlicht. Er findet, dafs sich beim Erhitzen von Chinon mit Kalihydrat Wasserstoff entwickelt und dafs sich dabei eine Säure, *Chinonsäure*, bilde, deren Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_8O_{12}$ entspreche. Mit überschüssigem Kalkhydrat erhitzt liefere die Chinonsäure ein braunes empyreumatisches Oel, $C_{20}H_8O_4$, welches unlöslich in Wasser sei und in der Kälte zu braunen krystallinischen Blättchen erstarre. Dieses Oel bilde mit den Dämpfen von rauchender Salpetersäure eine in Wasser lösliche Nitroverbindung und aus dieser erhalte man, durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, eine farblose, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche, in Wasser schwer lösliche Base, deren Salze scharf und schwach bitter schmecken, nicht krystallisiren und mit Kali und Ammoniak einen im Ueberschufs löslichen Niederschlag geben. Durch Behandlung des Chinons mit einem Gemenge von Salpeter und concentrirter Schwefelsäure und dann der verdünnten Lösung mit metallischem Zink entstehe eine andere Base, welche wie Aricin oder Cinchovatin sich verhalte und auch mit Salpetersäure sich grün färbe. Mit gewöhnlicher heifser Salpetersäure entstehe aus Chinon nur Oxalsäure und Pikrinsäure.

Piperinsäure. A. Strecker (2) hat die Spaltungsproducte der Piperinsäure durch Kalihydrat untersucht. Trägt man Piperinsäure in schmelzendes Kalihydrat (dem man etwas Wasser zu-

(1) Bull. soc. chim. 1861, 107. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 280; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 672; Ann. chim. phys. [3] LXIII, 382; Rép. chim. pure III, 454; J. pr. Chem. LXXXV, 54.

Piperinsäure.

gesetzt hat) bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet, übersättigt dann die Masse schwach mit Schwefelsäure und behandelt die verdampfte Masse wiederholt mit Weingeist in der Siedhitze, so geht ein Kalisalz einer neuen Säure in Lösung. Zur Isolirung dieser Säure wird der weingeistige Auszug verdunstet, die wässerige Lösung des Rückstands allmälig mit Bleizucker versetzt und der für sich gesammelte rein weifse Theil der Fällung nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose Lösung liefert beim Verdunsten weifse, theils garbenförmig gruppirte, theils blätterige, in ihrem Verhalten übereinstimmende Krystalle. Sie sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Aether. Die sauer reagirende Lösung färbt sich beim Uebersättigen mit Basen an der Luft dunkel; sie giebt mit essigs. Bleioxyd einen flockigen, weifsen, in Essigsäure, Kali und auch in Ammoniak löslichen Niederschlag. Aus der Lösung in Essigsäure setzen sich beim Verdunsten körnige Krystalle ab, welche sich von dem flockigen Niederschlag durch ihre Schwerlöslichkeit in Essigsäure unterscheiden. Mit wenig Eisenchlorid färbt sich die Lösung der Säure dunkelgrün, indem Eisenoxydulsalz entsteht. Die grüne Lösung wird durch Kali tiefroth, durch Salzsäure violett, dann farblos. Reine Eisenoxydulsalze geben mit der Säure keine Reaction; essigs. Kupferoxyd giebt beim Erwärmen einen rothen, in Weinsäure mit blauer Farbe löslichen Niederschlag; mit alkoholischer Kupferlösung gekocht scheidet sich kein Kupferoxydul ab; salpeters. Silberoxyd-Ammoniak giebt sogleich einen schwarzen Niederschlag. Nach Strecker's Analyse ist die von Ihm wegen ihrer Aehnlichkeit mit Catechusäure *Protocatechusäure* genannte Säure die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2HO$; das krystallisirte Bleisalz ist $C_{14}H_5PbO_8 + 2HO$ und der flockige Bleiniederschlag $C_{14}H_4Pb_2O_8 + PbO, HO$. Beim Erhitzen schmilzt die Säure und zerfällt nach der Gleichung: $C_{14}H_6O_8 = C_2O_4 + C_{12}H_6O_4$, in Kohlensäure

und Brenzcatechin, welches letztere sich von dem isomeren Hydrochinon dadurch unterscheidet, dafs es durch Bleizucker weifs gefällt wird und sich mit Eisenchlorid dunkelgrün färbt. Die Protocatechusäure ist isomer mit Wagner's (1) Morinsäure und mit Hesse's (2) Carbohydrochinonsäure, welche letztere jedoch beim Erhitzen neben Kohlensäure nicht Brenzcatechin, sondern Hydrochinon liefert. Aus den Analysen der Catechusäure von Hagen und Delffs einerseits und denen von Zwenger (3) und von Neubauer (4) andererseits erschliefst Strecker die Existenz zweier Catechusäuren, welche unter sich, wie auch mit der aus Piperinsäure entstehenden Protocatechusäure homolog sind. Er bezeichnet sie demnach als :

Protocatechusäure	$C_{14}H_6O_8$	aus Piperinsäure,
Deuterocatechusäure	$C_{16}H_8O_8$	aus verschiedenen Catechusorten.
Tritocatechusäure	$C_{18}H_{10}O_8$	

Als Spaltungsproducte der Piperinsäure durch Kalihydrat treten neben Protocatechusäure noch Oxalsäure, Essigsäure und in geringer Menge eine huminartige Substanz auf. Indem Strecker letztere als secundäres, aus Protocatechusäure sich bildendes Product betrachtet, giebt Er für die Spaltung der Piperinsäure die Gleichung :

$$C_{24}H_{10}O_8 + 16HO = C_{14}H_6O_8 + C_4H_4O_4 + C_4H_2O_8 + C_4O_4 + 14H.$$

Larixinsäure. Stenhouse (5) hat in der Rinde des Lerchenbaums (*Pinus Larix* L.) eine flüchtige krystallisirbare Säure aufgefunden, welche Er *Larixinsäure* nennt. Man erhält sie durch Ausziehen der Rinde mit Wasser bei 80°, Verdampfen des Auszugs zum Syrup und Destilliren des letzteren in Glas-, Porcellan- oder Silbergefäfsen. Die übergehende Säure krystallisirt zum Theil an der inneren Wand der Vorlage, zum gröfseren Theil aber beim gelinden Verdunsten des

(1) Jahresber. f. 1850, 528. — (2) Jahresber. f. 1860, 279. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 320. — (4) Jahresber. f. 1855, 496. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XI, 405; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 191; im Ausz. Rép. chim. pure, IV, 312; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 491.

Destillats. Die braungelben Krystalle werden umkrystallisirt und der Sublimation unterworfen. Die Rinde kleiner Zweige oder die von 20 bis 30 Jahr alten Bäumen enthalten am meisten von der Säure. Sie bildet oft zolllange, der Benzoësäure ähnliche Krystalle, welche bei 93° sublimiren, bei 153° schmelzen, mit Wasserdämpfen sich verflüchtigen, schwach bitter und adstringirend schmecken und ähnlich dem Naphtalin oder Campher riechen. Die Säure röthet Lackmus schwach, löst sich in 87-88 Th. Wasser von 60°, leichter in siedendem Wasser und in Alkohol, nur wenig in Aether. Die Analyse entspricht der Formel $C_{20}H_{10}O_{10}$. Das schon durch Kohlensäure zersetzbare Kalisalz bildet flache rothbraune, beim Umkrystallisiren dunkler werdende Krystalle. Mit Kalkwasser oder Zuckerkalk giebt die Säure keine Fällung, wohl aber mit Barytwasser. Der gallertartige, leicht zersetzbare Niederschlag enthält 34,9 pC. Baryt. Blei- und Silbersalze geben keinen Niederschlag; aus letzteren reducirt sich beim Kochen das Metall. Mit Salzsäure und chlors. Kali entsteht kein Chloranil, mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Eisenoxydsalze geben auch in verdünnter Lösung mit Larixinsäure eine characteristische purpurrothe Färbung. Stenhouse fand diesen, mit Pyrogallussäure und Brenzcatechin verwandten Körper nur in der Rinde des Lerchenbaums. Die Rinde von *Abies excelsior* und *Pinus sylvestris* liefert keine Spur davon.

Säure aus dem Harz von Pinus Abies.

R. L. Maly (1) hat die im Harz von *Pinus Abies* enthaltene krystallisirbare Säure, mit der sich früher Baup, Unverdorben, Hess, Trommsdorff und H. Rose, zuletzt Siewert (2) beschäftigten, einer erneuten Untersuchung unterworfen. Nach seiner Angabe erhält man diese Säure in folgender Weise rein. Man digerirt zerkleinertes Colophonium einige Zeit mit 70- bis 80procentigem

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV (Abth. II), 121; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 47; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 78; J. pr. Chem. LXXXVI, 111. — (2) Jahresber. f. 1859, 508.

Säure aus dem Harz von Pinus Abies.

Alkohol, giefst die Lösung ab und behandelt den ungelösten, griesig aussehenden Antheil heifs mit 90- bis 92procentigem Alkohol. Das heifse Filtrat liefert bei vollständigem Ausfällen mit Wasser einen braunen Harzkuchen, der sich bei achttägigem Stehen in eine Masse von kleinen Krystallen verwandelt, welche in braunes Harz eingelagert sind. Letzteres löst sich leicht in kaltem 80procentigem Alkohol, während die durch Pressen und Waschen mit Alkohol weiter zu reinigenden Krystalle zurückbleiben. Die Säure bildet dann unregelmäfsige, glashelle Bruchstücke von Krystallen, nach dem Umkrystallisiren, durch Trüben der heifsen alkoholischen Lösung mit Wasser, spitze ovale Blättchen. Sie reagirt sauer, löst sich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, bildet mit Ammoniak eine Gallerte und mit ätzendem Kali oder Natron Lösungen, welche zu amorphen Massen eintrocknen. Die wässerige Lösung der Verbindung mit Alkali wird durch salpeters. Quecksilberoxydul weifs, durch salpeters. Kobaltoxydul pfirsichblüthroth und durch Kupfervitriol blaugrün gefällt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 165°. Maly berechnet aus seinen Analysen für die Säure die Formel $C_{44}H_{32}O_5$, für das weifse pulverige, in Ammoniak und Aether leicht lösliche Silbersalz die Formel $C_{44}H_{31}AgO_5$ (1). Fällt man die Lösung der Säure in heifsem Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure, statt mit Wasser, so erhält man eine Säure, welche (wie auch Siewert fand) die Zusammensetzung der Sylvinsäure $C_{40}H_{30}O_4$ hat. Letztere betrachtet Maly demnach als ein Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf die von Ihm *Abietinsäure* genannte, im natürlichen Harze enthaltene Säure von der Formel $C_{44}H_{32}O_5$. — Sättigt man die Lösung der Abietinsäure in starkem Alkohol mit salzs. Gas, so scheidet sich Sylvin-

(1) Bezüglich der unpaaren Anzahl von Sauerstoffatomen in obiger Formel verweist Maly auf das Cajeputenmonohydrat, $C_{20}H_{16}$, HO, dessen Formel mit 1 O 4 Vol. Dampf entspreche (Jahresber. f. 1860, 481).

säure, $C_{40}H_{30}O_4$, ab, während die überstehende braune Lösung eine neue Säure enthält, welche durch Vermischen mit Wasser als weifses flockiges, leicht in Alkohol und Aether lösliches Pulver ausgeschieden wird. Maly nennt diese Säure *Sylvinolsäure*. Sie bleibt beim Verdampfen der Lösungen als amorphe pechartige Masse und schmilzt unter Zersetzung bei 130°. Die Analyse entspricht der Formel $C_{50}H_{36}O_8$. Das Kali- und Natronsalz sind unkrystallinisch, in Wasser und Weingeist löslich, das Kalksalz, $C_{50}H_{34}Ca_2O_8$, ist ein flockiger, das Silbersalz, $C_{50}H_{34}Ag_2O_8$, ein pulveriger, kaum in Ammoniak löslicher Niederschlag. Im trocknen Chlorstrom verliert die Abietinsäure 2 Aeq. Wasserstoff, unter Ersatz von Chlor und ohne wesentliche Veränderung der früheren Eigenschaften. Das Substitutionsproduct schmilzt bei 124° und ist schwerer löslich in Natronlauge als die ursprüngliche Säure. Auch bei längerem Erhitzen der Abietinsäure mit verdünnter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung auf 100° erzeugt sich kein Zucker. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit rothbrauner Farbe auf und scheidet sich bei unmittelbarer Fällung wieder unverändert ab. Vermischt man aber die Lösung nach 24 Stunden mit Wasser, so scheidet sich ein in der Wärme leicht veränderlicher schwefelsäurehaltiger Körper ab, welcher bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet weifs oder gelblich ist und sich in einer Mischung von Alkohol und Aether mit purpurvioletter, später grün und braun werdender Farbe löst. Die Analyse entspricht annähernd einer Verbindung gleicher Aeq. Sylvinsäure und Schwefelsäure. Maly vermuthet, die Abietinsäure sei die krystallisirbare Modification der (bis jetzt nicht analysirten) Pininsäure und bilde sich als krystallisirbarer Körper erst bei längerer Berührung des Harzes mit wasserhaltigem Weingeist.

Chrysophansäure.

Rochleder (1) theilt Versuche mit, welche von Pilz

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 498; J. pr. Chem. LXXXIV, 436; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 6; Rép. chim. pure IV, 357.

über die Zusammensetzung der Chrysophansäure ausgeführt worden sind. Zur Reinigung der Säure wurde ihre weingeistige Lösung mit etwas essigs. Bleioxyd versetzt, von dem entstehenden dunkeln Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelsäure vom Blei befreit, durch Wasser aus der bleifreien Flüssigkeit die Chrysophansäure gefällt und diese aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse derselben ergab Pilz Resultate, welche gegen die von Gerhardt (1) und von Thann (2) aufgestellte Formel $C_{28}H_{10}O_8$ sprechen und die von Rochleder u. Heldt (3), wie von Schlofsberger u. Döpping (4) gegebene Formel $C_{20}H_8O_6$ bestätigen. — Pilz hat auch die Einwirkung des Chloracetyls auf Chrysophansäure untersucht. Die Säure löst sich beim Erwärmen des Gemisches unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure nach und nach zu einer braungelben Flüssigkeit auf, und treibt man alsdann aus dieser bei 40° durch einen Strom trockener Kohlensäure das Chloracetyl weg, so hinterbleibt eine Masse, welche mit wenig Aether behandelt an diesen ein braunes Harz abgiebt, während ein in Aether schwerlöslicher hellgelber Körper zurückbleibt, den man durch Umkrystallisiren aus hinreichend viel Aether in kleinen lichtgelben Krystallen erhält. Es ist dies die *acetylirte Chrysophansäure*, $C_{56}H_{22}O_{18}$, deren in selbst schwachem Weingeist stattfindende Lösung sich bei längerem Stehen zum Theil in Chrysophansäure und Essigsäure zersetzt. Setzt man die Formel $C_{40}H_{14}O_{10}$ für das Anhydrid der Chrysophansäure, so ergiebt sich die Bildung der acetylirten Säure aus der Gleichung $C_{40}H_{14}O_{10} - H_4 + 4(C_4H_3O_2) = C_{56}H_{22}O_{18}$.

Polygalasäure.

W. Procter (5) giebt zur Darstellung der Polygalasäure (Saponin oder Senegin) (6) das nachstehende

(1) Traité de chim. org. III, 788. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 523. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 12; Berzelius' Jahresber. XXIV, 385. — (4) Ann. Ch. Pharm. L, 215; Berzelius' Jahresber. XXV, 678. — (5) Chem. News III, 40; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 153; J. pharm. [3] XL, 151. — (6) Vgl. Bolley, Jahresber. f. 1854, 686.

Verfahren an : Die gepulverte Senegawurzel wird mit einem Gemisch von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Wasser in einem Verdrängungsapparat vollständig erschöpft und dann der etwas verdampfte Auszug wiederholt mit Aether geschüttelt, bis sich letzterer nicht mehr färbt. Der in Aether unlösliche Syrup wird nun mit einer Mischung von 3 Th. starkem Alkohol und 1 Th. Aether behandelt, wo die Polygalasäure als voluminöser Niederschlag ungelöst bleibt. Sie wird mit derselben Mischung ausgewaschen, in heifsem Wasser gelöst, durch Aetherweingeist gefällt und dann die alkoholische Lösung mittelst Thierkohle entfärbt.

Salicylsäure, Abkömmlinge derselben.

Es wurde bereits im Jahresberichte für 1860, S. 291 mitgetheilt, dafs Kolbe und Lautemann durch Zusammenschmelzen von Jod mit Salicylsäure Jodsalicylsäuren erhalten haben; Lautemann (1) hat diese Beobachtung neuerdings weiter verfolgt, besonders auch in der Absicht, um mittelst jener Säuren den von Schmitt (2) vermutheten Zusammenhang zwischen Salicylsäure, Gallussäure, Brenzcatechin und Pyrogallussäure zu bestätigen. Zur Darstellung der genannten Säuren wurden 2 Aeq. fein gepulvertes Jod mit 1 Aeq. Salicylsäure innig gemischt, in einem Kochglas mit breitem Boden über der Lampe erhitzt und sobald die geschmolzene Masse zu sieden begann, erkalten gelassen. Die braune krystallinische Masse enthält ein Gemenge von Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure, nicht unbedeutende Mengen von Trijodphenylsäure, Jod und unveränderter Salicylsäure. Beim Uebergiefsen der Masse mit verdünnter Kalilauge löst sie sich mit Zurücklassung eines rothen Körpers; man filtrirt die alkalische Flüssigkeit ab, versetzt sie mit Salzsäure und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 299; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 190; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 576. Vgl. auch vorläufige Mittheilungen Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 124, 372; Ann. chim. phys. [3] LXIII, 232; J. pr. Chem. LXXXV, 56; Rép. chim. pure III, 305, 453; Chem. Centr. 1861, 566, 751. — (2) Vgl. Ann. Ch. Pharm. CXIV, 110.

Salicylsäure, Abkömmlinge derselben.

kocht die ausgeschiedenen Säuren mit wenig Wasser, welches fast alle unveränderte Salicylsäure löst. Wird der geschmolzene Rückstand nun in überschüssigem kohlens. Natron gelöst und die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, so scheidet sich die nur in überschüssigem Alkali lösliche Trijodphenylsäure ab. Die von dieser abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Eindampfen zunächst Krystalle von trijodsalicyls. Natron (1), bei weiterer Concentration scheidet sich dijodsalicyls. Natron in atlasglänzenden Nadeln aus, und zuletzt erscheint das monojodsalicyls. Salz in kleinen lanzettförmigen Blättchen. Die völlige Trennung und Reindarstellung der beiden letzteren Säuren bewirkt man durch Zerlegen der Natronsalze mit Salzsäure und Kochen der ausgeschiedenen Säuren mit kohlens. Baryt. Von den erhaltenen Salzen löst sich der dijodsalicyls. Baryt sehr schwer, der monojodsalicyls. Baryt dagegen ziemlich leicht in Wasser auf. Eine bessere, gröfsere Ausbeute an Jodsalicylsäure liefernde Methode besteht darin, Salicylsäure mit dem gleichen Gewicht Jod in Weingeist von 80 pC. zu lösen und zwei bis drei Stunden lang in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr zu kochen. Die braune Lösung wird dann mit Wasser versetzt, bis zur Verjagung des Weingeistes erhitzt, mit kohlens. Natron übersättigt und die so erhaltenen Natronsalze wie oben angegeben weiter behandelt. — Die aus dem gereinigten Barytsalze ausgeschiedene *Monojodsalicylsäure*, HO . $(C_{12}H_4JO_2)[C_2O_2]O$, bildet eine weifse, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallmasse. Besonders gut krystallisirt die Säure aus Wasser, welches Schwefelsäure enthält, oder aus Essigsäure; sie bildet dann lange seideglänzende Nadeln; Weingeist setzt sie beim langsamen Verdunsten in warzig gruppirten harten Nadeln ab. Die Säure schmilzt bei 196°; beim raschen

(1) Wenn nicht alle Trijodsalicylsäure beim ersten Schmelzen in Trijodphenylsäure und Kohlensäure zerlegt ist.

Salicylsäure, Abkömmlinge derselben.

Erhitzen spaltet sie sich unter Freiwerden von Jod in Jodphenylsäure und Kohlensäure. Die Jodsalicylsäure färbt in wässeriger und weingeistiger Lösung Eisenchlorid violett, ebenso ihre Salze. Der *monojodsalicyls. Baryt* $C_{14}H_4JBaO_6$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in zarten, rosettenförmig gruppirten Blättchen, die, wenn man sie feucht erhitzt, sich röthlich färben. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit Barytwasser entsteht ein weifser, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag von baryumjodsalicyls. Baryt. Das *Ammoniaksalz*, wie auch das *Silbersalz* sind schwer löslich, ersteres krystallisirt in Nadeln, letzteres in harten Körnern. Die *Dijodsalicylsäure* $HO.(C_{12}H_3J_2O_2)[C_2O_2]O$, aus dem Barytsalze abgeschieden, bildet eine weifse amorphe Masse, welche in Wasser fast unlöslich, in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich ist. Sie krystallisirt aus schwefelsäurehaltigem Wasser und aus Essigsäure gerade wie die Monojodsalicylsäure; aus Weingeist scheidet sie sich in nadelförmigen Krystallen ab. Die Säure schmilzt noch nicht bei 212°, aber bräunt sich durch beginnende Zersetzung; beim raschen Erhitzen wird sie unter Jodausscheidung zerlegt. Beim Kochen mit Salpetersäure scheidet sich ebenfalls Jod aus, wahrscheinlich unter Bildung der entsprechenden Nitroverbindung. Die Lösung der Dijodsalicylsäure wie ihrer Salze färben Eisenchlorid violett. Die Salze sind meist sehr schwer löslich; am leichtesten löslich ist das Natronsalz. Das *Barytsalz* $C_{14}H_3J_2BaO_6$ krystallisirt aus mäfsig concentrirter Lösung in atlasglänzenden Nadeln; aufserdem wurden dargestellt das *Ammoniak-*, *Kali-*, *Silber-* und *Kupfersalz*. In nur geringer Menge konnte Lautemann die *Trijodsalicylsäure* $HO.(C_{12}H_2J_3O_2)[C_2O_2]O$ darstellen. Sie scheint sehr leicht zersetzbar zu sein, und schon während ihres Entstehens, beim Zusammenschmelzen von Jod und Salicylsäure, in Trijodphenylsäure und Kohlensäure zu zerfallen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt aus ersterem in gelblichen,

Salicylsäure, Abkömmlinge derselben.

büschelförmig vereinigten Nadeln. Von Alkalien wird sie zerlegt und unter Abgabe von Kohlensäure in einen rothen Körper $C_{12}H_2J_2O_2$ verwandelt. Sie schmilzt bei etwa 157° unter theilweiser Zersetzung. Das *Natronsalz*, aus welchem die Säure abgeschieden wurde, war eine graugrüne, in Wasser sehr schwer lösliche Masse. — Die wie S. 394 erwähnt dargestellte *Trijodphenylsäure* $HO . C_{12}H_2J_3O$ bildet eine graulichweifse, flockige, schwere, in Wasser unlösliche Masse; in Alkohol löst sie sich ziemlich leicht und krystallisirt daraus in kleinen stumpfen Nadeln; auf Zusatz von Wasser wird die alkoholische Lösung milchig. Die Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und verbreitet dabei einen unangenehmen, der Trichlorphenylsäure ähnlichen Geruch; sie kann jedoch nicht unzersetzt sublimirt werden. Die Lösung der Säure in überschüssigem kohlens. Kali färbt sich an der Luft unter partieller Zersetzung grün; trägt man sie in überschüssige, heifse concentrirte Kalilauge ein, so findet milchige Trübung durch Ausscheidung eines ölartigen Körpers statt. Nach dem Erkalten ist dieser krystallinisch erstarrt und in der Flüssigkeit schwimmen zarte Krystallblättchen; beide scheinen Kaliverbindungen zu sein, sie werden aber schon beim Kochen mit Wasser zerlegt. Mit Ammoniak bildet die Säure eine gut krystallisirende, in Wasser wenig lösliche Verbindung, welche mit salpeters. Silberoxyd einen gelatinösen, gegen das Licht sehr empfindlichen Niederschlag liefert, der sich bei 100° roth färbt. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird die Trijodphenylsäure unter Ausgabe von Jod in Pikrinsäure verwandelt. Wird eine Mischung von chlors. Kali und Trijodphenylsäure in erwärmte Salzsäure eingetragen, so bildet sich Chlorjod und Chloranil; zugleich entsteht eine andere jodhaltige, in harten weifsen Nadeln krystallisirende Substanz in geringer Menge, vielleicht Jodanil oder Chlorjodanil. Durch Alkalien, weniger leicht durch alkalische Erden oder Silberoxyd bildet sich der schon oben erwähnte *rothe Körper* nach folgender

Salicylsäure, Abkömmlinge derselben.

Gleichung : $HO . C_{12}H_2J_3O + KO = C_{12}H_2J_2O_2 + KJ + HO$. Derselbe ist pulverig, nicht krystallinisch, in Wasser und Weingeist unlöslich, in Aether in sehr geringer Menge, aber in Schwefelkohlenstoff leicht zu einer schön rothen Flüssigkeit auflöslich, die ihn beim Verdunsten als braunrothe, harzige Masse zurückläfst. Rauchende Schwefelsäure und starke Alkalien greifen diesen Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; bei anhaltendem Kochen mit starker Salpetersäure geht er in Pikrinsäure über; beim Kochen mit Kalilauge wird er ohne wesentliche Veränderung mifsfarbig; chlors. Kali und Salzsäure scheinen ihn nicht anzugreifen. — Wird die Monojodsalicylsäure in concentrirter Kalilauge aufgelöst und die Flüssigkeit eingekocht, so entsteht die *Oxysalicylsäure* $HO . C_{12}H_5O_4[C_2O_2]O$. Wenn die Reaction beendigt (d. h. wenn ein Tropfen der Flüssigkeit mit Salzsäure ersetzt keinen Niederschlag von schwer löslicher Jodsalicylsäure mehr giebt), so übersättigt man die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure, filtrirt nach dem Erkalten, schüttelt das Filtrat mit Aether, welcher nur die, beim Verdunsten desselben nun als braune Krystallmasse zurückbleibende Oxysalicylsäure aufnimmt. Die Säure wird durch Behandeln ihrer Lösung mit essigs. Bleioxyd und Schwefelwasserstoff gereinigt. Sie bildet stark glänzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief königsblau gefärbt, setzt man dann etwas doppelt-kohlens. Natron zu, so wird sie prachtvoll violett. Die Salze der Oxysalicylsäure sind sehr unbeständig, die der alkalischen Erden werden bei längerem Stehen ihrer Lösung an der Luft gebräunt und zersetzt. Mit Alkalien zusammengebracht färbt sich die Säure augenblicklich röthlich, dann rasch braun. Die krystallisirte Säure enthält kein Wasser; sie schmizt bei 193° und zerfällt bei 210 bis 212° in Oxyphenylsäure und Kohlensäure. Diese Oxyphenylsäure ist nach Lautemann nichts anderes als das bekannte Brenz-

Salicylsäure, Abkömmlinge derselben.

catechin, welches jedoch bald mehr, bald weniger von dem isomeren Hydrochinon beigemengt enthält, und Lautemann glaubt, dafs sich letzteres durch Umlagerung als secundäres Product erzeuge, da man das Auftreten beider Körper nebeneinander schon öfter beobachtet habe. Jodphenylsäure mit Kalilauge behandelt lieferte ebenfalls Brenzcatechin. Lautemann macht hier auf die Analogieen in den Eigenschaften der Oxysalicylsäure und der drei anderen isomeren Säuren: der Morinsäure, der Carbohydrochinonsäure und der von Strecker (vgl. S. 386) durch Schmelzen der Piperinsäure mit Kalihydrat erhaltenen Verbindung aufmerksam. Die beiden letzten Säuren hält Lautemann für identisch, da Er gefunden, dafs die Carbohydrochinonsäure beim Erhitzen mit Bimsstein Brenzcatechin liefert (1). Jene drei Säuren kommen darin überein, dafs sie beim Erhitzen in Kohlensäure und Brenzcatechin zerfallen. — Die nach den vorigen Versuchen gehegte Erwartung, dafs sich die Dijodsalicylsäure ebenso wie die Monojodsalicylsäure verhalten würde und durch Austausch von 2 At. Jod gegen 2 At. HO_2 in *Dioxysalicylsäure*, d. i. *Gallussäure* übergehen werde, wurde bestätigt, jedoch erfährt die gebildete Dioxysalicylsäure durch den Einflufs des Alkali's gröfstentheils weitere Zerlegungen. Läfst man auf Dijodsalicylsäure ganz unter denselben Verhältnissen, wie sie bei Darstellung der Oxysalicylsäure angegeben wurden, heifse concentrirte Kalilauge einwirken, so erhält man nach beendigter Reaction durch Schütteln der schwach angesäuerten Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren eine braune Krystallmasse, welche auch nach dem Reinigen sich als ein Gemenge von *Dioxysalicylsäure* (Gallussäure) mit Dioxyphenylsäure (Pyrogallussäure) erweist. Das Kali wirkt

(1) Die Angabe von O. Hesse (vgl. Jahresber. f. 1860, 280), dafs beim Erhitzen der Carbohydrochinonsäure Hydrochinon entstehe, läfst sich aus der Möglichkeit des Uebergangs des Brenzcatechins in Hydrochinon erklären; vgl. auch S. 388.

demnach auf die im Status nascens befindliche Gallussäure wie eine höhere Temperatur. Versuche, die Gallussäure aus der Dibromsalicylsäure zu gewinnen, gaben kein besseres Resultat; die gebildete Gallussäure war ebenfalls mit viel Pyrogallussäure gemengt; beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit Silberoxyd in einer verschlossenen Röhre zeigte sich, dafs beide bei 200° noch nicht aufeinander einwirkten. Bei vier- bis sechsstündigem Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit überschüssigem kohlens. Alkali im zugeschmolzenen Rohr bei 150° bildeten sich Salicylsäure, Oxysalicylsäure und Dioxysalicylsäure. — Lautemann giebt schliefslich noch eine vergleichende Betrachtung der analogen Eigenschaften der Oxysalicylsäure, Carbohydrochinonsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure und des Brenzcatechins u. s. w., und nimmt an, dafs wahrscheinlich alle diese Körper ein gemeinschaftliches Radical, das Phenyl, enthalten.

Salylsäure.

Nach St. Cannizaro (1) liefert Salylsäure (2) wie Benzoësäure unter denselben Bedingungen mit Baryt destillirt gewöhnliches Benzol und nicht Parabenzol, wie es Kolbe für die Salylsäure vermuthete.

Säuren des Benzoëharzes.

H. Kolbe und E. Lautemann haben, wie schon im Jahresber. f. 1860, 296 mitgetheilt ist, aus verschiedenen Sorten Benzoëharz nach dem Verfahren von Scheele (durch Kochen des Harzes mit Kalkmilch) eine Säure erhalten, deren genauere Untersuchung (3) auswies, dafs sie aus Benzoësäure und Zimmtsäure, lose miteinander verbunden, bestand. Die Säure schmolz bei 94°, sublimirte unzersetzt, zeigte annähernd die Löslichkeitsverhältnisse, aber nicht die Form der Benzoësäure und entsprach der

(1) Bull. soc. chim. 1861, 61; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 388; Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 274. — (2) Jahresber. f. 1860, 289. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 136; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 415; Ann. chim phys. [3] LXIII, 383; Rép. chim. pure III, 488; J. pharm. [3] XL, 426; J. pr. Chem. LXXXV, 192.

Säuren des Benzoëharzes.

Formel $C_{46}H_{20}O_{12} = 2C_{14}H_6O_4 + C_{18}H_8O_4$, also einer Verbindung von 2 Aeq. Benzoësäure mit 1 Aeq. Zimmtsäure. Diese Verbindung wird durch fractionirte Fällung des Ammoniaksalzes mit salpeters. Silber, selbst durch Krystallisation unter günstigen Bedingungen, in ihre Bestandtheile zerlegt und bildet sich auch leicht mit demselben Schmelzpunkt beim Zusammenkrystallisiren beider Säuren in obigem Aequivalentverhältnisse. Der Schmelzpunkt einer Mischung zweier fetter Säuren ist niemals um 10° tiefer, als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden Bestandtheils. Die Verbindung von Benzoësäure (mit dem Schmelzpunkt 121°) und Zimmtsäure (mit dem Schmelzpunkt 129°) zeigt, daſs in einer Mischung zweier aromatischen Säuren der Schmelzpunkt um 26° unter den der Benzoësäure fallen kann. Um sich zu vergewissern, ob ein Benzoëharz Zimmtsäure enthält, hat man nur eine Probe der daraus dargestellten Säure in saurer Lösung mit übermangans. Kali zu versetzen, wo bei einem Gehalt an Zimmtsäure der Geruch nach Bittermandelöl auftritt. — H. Aschoff (1) erhielt nach demselben Verfahren, wie Kolbe und Lautemann, aus einer besseren Sorte Sumatrabenzoë (2) lediglich Zimmtsäure. Nach seinen Versuchen schmilzt ein Gemenge von 3 At. Benzoësäure mit $^1/_2$ At. Zimmtsäure bei 108°; mit 1 At. bei 97 bis 98°; mit $1^1/_2$ At. bei 84°; mit 2 At. bei 82°; mit $2^1/_2$ At.

(1) Arch. Pharm. [2] CVII, 153; Chem. Centr. 1861, 650. — (2) Diese Sumatrabenzoë besteht vorzugsweise aus milchweiſsen wachsglänzenden Thränen, welche durch eine hell chocoladebraune harzige Masse verbunden sind. Sie riecht verschieden von der gewöhnlichen Benzoë, dem Styrax ähnlich und die weiſsen Mandeln sind völlig in Aether löslich. Sie enthält nach Aschoff's Analyse in 100 Th.: Zimmtsäure 11,2; in Aether und Alkohol lösliches Harz 78,9; in Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Harz 5,4; Beimengungen 4,5. In einer zweiten Sorte Sumatrabenzoë, in dunkler braunen, harzglänzenden Massen von deutlichem Benzoëgeruch, sowie in aller Siambenzoë fand Aschoff nur Benzoësäure, keine Zimmtsäure.

bei 79 bis 80°; mit 3 At. bei 82°, mit 3½ At. bei 86 bis 87°. Ein Gemenge von 3 At. Zimmtsäure mit 2 At. Benzoësäure schmilzt bei 96°, mit 1 At. bei 109 bis 110°; mit ½ At. bei 118°, wonach also der Schmelzpunkt eines Gemenges beider Säuren um etwa 40° niedriger, als der der Benzoësäure liegen kann. Das Säuregemisch verhält sich zu Wasser ähnlich wie die Benzoësäure allein. So wie die letztere, nach Mitscherlich's Beobachtung, mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt, ein schweres ölartiges Liquidum bildet, welches bei 94 bis 97° schmilzt und als eine Lösung von Wasser in flüssiger Benzoësäure (mit einem Gehalt von 15,8 bis 23 pC. Wasser) betrachtet werden kann, so bildet auch das Säuregemisch (aber nicht die reine Zimmtsäure) eine ölige wasserhaltige Schichte von niedrigerem Schmelzpunkt. Bei 2 At. Benzoësäure auf 1 At. Zimmtsäure beträgt der Wassergehalt der Oelschichte 24 pC. und ihr Erstarrungspunkt liegt bei 70°.

Benzoësäure. Digerirt man, nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Kolbe (1), festes Natriumamalgam anhaltend mit einer gesättigten heifsen Lösung von Benzoësäure, welche durch Salzsäure stets schwach sauer erhalten wird, so verwandelt sich die Benzoësäure theilweise in Bittermandelöl. Gleichzeitig bildet sich ein indifferentes, krystallinisch erstarrendes Oel und eine ölartige, wenig flüchtige, nach Buttersäure riechende Säure, welche auf die gleiche Kohlenstoffmenge mehr Wasserstoff als die Benzoësäure enthält. In alkalischer Lösung wirkt das Natriumamalgam weit langsamer auf Benzoësäure ein; es entsteht dabei weder Bittermandelöl, noch der indifferente Körper, wohl aber, wie es scheint, verschiedene Säuren.

L. Olewinsky (2) hat einige Versuche über die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf die Natriumverbindung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 122; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 264; Ann. chim. phys. [3] LXII, 372; Rép. chim. pure III, 304. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 625.

des Benzoylaldehyds (Bittermandelöls) angestellt. Natrium löst sich bei vorsichtigem Erwärmen in Bittermandelöl unter Wasserstoffentwickelung zu einer gelblichen, gelatinösen Flüssigkeit auf. Vermischt man diese mit einer dem aufgelösten Natrium äquivalenten Menge von Chlorbenzoyl, so scheidet sich Chlornatrium aus. Durch mehrmalige Wiederholung der ganzen Operation (Auflösen von Natrium und Zusatz von Chlorbenzoyl) mit der überstehenden Flüssigkeit erhält man eine fast feste Masse, deren in Aether löslicher Theil bei fractionirter Destillation zwischen 200 und 280° ein Gemenge von Bittermandelöl und Benzoësäure, zwischen 280 und 290° einen in langen Nadeln krystallisirbaren Körper liefert, welcher bei 90 bis 100° schmilzt, keinen Geruch, aber einen characteristischen scharfen Geschmack besitzt und sich in absolutem Alkohol und Aether löst. Aus der Analyse berechnet Olewinsky für diesen Körper die Formel $C_{28}H_{20}O_4$.

Benzoësäureanhydrid.

S. Mosling (1) hat das Verhalten des Benzoësäureanhydrids zu Salzsäure und Schwefelwasserstoff untersucht. In trockenem salzs. Gas erwärmt zerfällt das Anhydrid nach der Gleichung $C_{28}H_{10}O_6 + HCl = C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_5O_2Cl$ in Benzoësäure und in Chlorbenzoyl. Bei längerem Erwärmen von Benzoësäureanhydrid in trocknem Schwefelwasserstoffgas erhält man in der Vorlage viel Benzoësäure neben wenigen gelben Oeltropfen, während in der Retorte *Benzoylhypersulfid* (2), $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}S_4$ bleibt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff rein erhalten wird. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether nnd besonders in Schwefelkohlenstoff. Es krystallisirt in farblosen Schuppen, wird von Salpetersäure und kochender Kalilauge nicht

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 303; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 782; J. pr. Chem. LXXXIV, 377. — (2) Entsprechend den Hyperoxyden Brodie's (Jahresber. f. 1858, 241).

angegriffen, wohl aber von alkoholischer Kalilösung in Benzoësäure und in Mehrfach-Schwefelkalium zerlegt. Es schmilzt bei 123° und zersetzt sich dann. Indem Mosling annimmt, die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoësäureanhydrid auftretenden gelben Oeltropfen seien durch Schwefelwasserstoff veränderter Benzoylwasserstoff, giebt Er für den Zersetzungsprocefs die Gleichung :

Benzoësäureanhydrid *Benzoësäure* *Benzoylhypersulfid* *Benzoylwasserstoff*

$$3\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2 = 3\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}S_4 + C_{14}H_5O_2, H.$$

Benzulminsäure.

P. Schützenberger und R. Sengenwald (1) haben den braunen harzartigen Körper analysirt, der sich bisweilen bei der Bereitung von Oxybenzoësäure (durch längeres Einleiten von salpetriger Säure in eine heifse Lösung von Benzaminsäure) erzeugt. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure ist derselbe dunkelbraun, amorph, leicht löslich in Alkalien und fällbar aus dieser Lösung durch Metallsalze, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schützenberger und Sengenwald geben für die Bildung dieses, von Ihnen *Benzulminsäure* genannten Körpers die Gleichung :

$$2\,C_{14}H_6O_6 + 2\,NO_3 = 2\,HO + C_{28}H_{10}O_{12} + 2\,NO_2.$$

Benzaminsäure.

P. Alexeyeff (2) hat aus Monobrombenzoësäure die (bisher nur durch Reduction von Nitrobenzoësäure erhaltene) Benzaminsäure dargestellt. Sie entsteht nach der Gleichung : $C_{14}H_5BrO_4 + NH_3 = C_{14}H_7NO_4 + HBr$. Die Monobrombenzoësäure wurde nach dem Verfahren von Peligot (3) durch directe Einwirkung von Brom auf benzoës. Silber gewonnen. Wenn sich rothe Dämpfe entwickeln, so öffnet man die Flasche und behandelt nach dem Entweichen des Bromüberschusses den Rückstand

(1) Compt. rend. LIII, 974; Instit. 1861, 406; Rép. chim. pure IV, 98. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 71; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 586. — (3) Berzelius' Jahresber. XVII, 251.

mit Aether. Die vom Bromsilber abgegossene Lösung hinterläfst beim Verdunsten die Brombenzoësäure, welche an Kali gebunden, durch Thierkohle entfärbt und durch Salpetersäure ausgefällt wird. Verdampft man die ammoniakalische Lösung der Säure zur Trockne, behandelt dann den Rückstand zuerst mit Kali, dann mit Alkohol, so erhält man eine Lösung von Benzaminsäure, während Bromkalium zurückbleibt. Der Silbergehalt des Silbersalzes entsprach der Formel $C_{14}H_6AgNO_4$.

Erlenmeyer (1) beobachtete, dafs Benzaminsäure (Amidobenzoësäure) beim Behandeln mit Salzsäure und chlors. Kali nahezu die Hälfte ihres Gewichts Chloranil liefert.

Hydrobenzamid.

G. Kühn (2) hat, im Anschlufs an die Versuche von Ekman (3), die Producte näher untersucht, welche sich beim Erhitzen des mit salzs. Gas gesättigten Hydrobenzamids bilden. Das im Oelbade vorsichtig und längere Zeit (bei 30 bis 40 Grm. 2 Tage) erhitzte salzs. Hydrobenzamid schmilzt zuerst und liefert von 160 bis 230° ein gelbes Oel und (wenn die Temperatur nicht höher steigt) einen rothbraunen Rückstand. Der ölartige (viel freie Salzsäure enthaltende) Körper ist (nach dem Durchleiten von trockener Kohlensäure bei 100°, Rectificiren im Kohlensäurestrom, Entfernung von etwas Bittermandelöl durch zweifach-schwefligs. Natron und nochmaliger Rectification im Kohlensäurestrom) ein bei 179 bis 181° siedendes Gemenge von Benzonitril und Chlortoluenyl, wie auch Ekman angiebt. Erhitzt man dieses Gemenge mit dem doppelten Volum concentrirten weingeistigen Ammoniaks kurze Zeit auf 100°, so bildet sich ein Krystallbrei, welcher aufser Salmiak auch weifse Blättchen der unten zu beschreibenden Base enthält. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit

(1) N. Jahrb. Pharm. XVI, 292. — (2) Chem. Centr. 1861, 337. — (3) Jahresber. f. 1859, 317.

Hydrobenzamid.

Weingeist wird die Mutterlauge (zur Entfernung des Weingeists und Benzonitrils) im Wasserbade abdestillirt und die rückständige Base (sammt dem durch Aether dem Salmiak entzogenen Antheil) zur Entfernung von allem Chlor mit Silberoxyd erwärmt. Das Filtrat liefert (nach dem Einleiten von etwas Schwefelwasserstoff) durch Verdunstung die von Kühn *Tritoluenylamin* genannte Base in perlmutterglänzenden Blättchen oder grofsen Säulen mit Endpyramiden. Sie hat die Formel $C_{42}H_{21}N = (C_{14}H_7)_3N$, schmilzt bei 90° und ist nur wenig in Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether löslich. Das etwas lösliche Platinsalz, $C_{42}H_{21}N$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt in dunkelgelbbraunen Schuppen. — Der rothbraune Rückstand von der Destillation des salzs. Hydrobenzamids liefert mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur digerirt eine braune Lösung (A) und gelbe unlösliche Flocken (B). Aus der Lösung der Flocken (B) in einem Gemisch von Weingeist und Chloroform krystallisiren zwei Modificationen des Lophins, $C_{42}H_{16}N_2$, heraus; die eine in Nadeln, welche bei 230° schmelzen, die andere (schon von Ekman beobachtete) in Nadeln, welche bei 170° schmelzen. Die letztere Modification bildet ein in verfilzten Nadeln krystallisirendes, bei 160° schmelzendes salzs. Salz, $C_{42}H_{16}N_2$, HCl; das Platinsalz enthält Krystallwasser, dessen Menge bei verschiedener Darstellung verschieden gefunden wurde. Aus der braunen Lösung (A) isolirte Kühn auf einem Wege, bezüglich dessen wir auf die Abhandlung verweisen müssen, 1) die beiden eben erwähnten Modificationen des Lophins; 2) eine bei 90° schmelzbare Base, wahrscheinlich Amarin; 3) eine bei 100° schmelzbare Base, $C_{42}H_{20}N_2$. deren oxals. Salz, $C_{42}H_{20}N_2$, $C_4H_2O_8$, aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen, das Platinsalz, $C_{42}H_{20}N_2$ HCl, $PtCl_2 + 4\,HO$, in mikroscopischen Prismen krystallisirt; 4) die schon von Ekman beobachtete (aber bei 190° schmelzende) Modification der Base $C_{42}H_{20}N_2$, deren Platinsalz wasserfrei ist; und 5) die ebenfalls von Ekman

schon erwähnte ölartige Base, $C_{28}H_{12}N_2$, deren salzs. Salz bei 220⁰ schmilzt, sich leicht in Wasser und Weingeist löst und in sechsseitigen Tafeln krystallisirt.

Benzil. N. Zinin (1) hat gefunden, daſs nach demselben Verfahren, durch welches Benzil in Benzoïn bei nicht zu weit gehender Reaction übergeführt wird (2), auch das Benzoïn in einen wasserstoffreicheren Körper umgewandelt werden kann. Vermischt man eine heiſse Lösung von 1 Th. Benzoïn in 3—4 Th. 75 procentigem Alkohol mit 1 Th. 85 procentigem, mit salzs. Gas gesättigten Alkohol, fügt dann allmälig $^1/_2$ Th. fein zertheiltes Zink und nach Beendigung der stürmischen Reaction noch $^1/_2$ Th. des salzs. Alkohols zu, so liefert die auf die Hälfte eingekochte Lösung beim Vermischen mit Wasser einen ölartigen Körper, der bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird er rein erhalten. Er ist wasserstoffreicher als das Benzoïn, destillirt ohne erhebliche Zersetzung, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 55⁰. Durch Salpetersäure entstehen daraus zwei Körper, ein weiſser, in Wasser löslicher, blätteriger, und ein in Wasser unlöslicher, in gelben Nadeln krystallisirender. Mit Brom bildet sich ebenfalls ein krystallinischer Körper. Eine Auflösung von Bittermandelöl in mit salzs. Gas gesättigtem Alkohol liefert nach dem Zusatz von Zink und Kochen des Gemisches einen schweren ölartigen, nach dem Erkalten festen Körper, der in Alkohol

(1) N. Petersb. Acad. Bull. III, 529; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 179; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 412; J. pr. Chem. LXXXIV, 15; Chem. Centr. 1861, 554. Mit Bezug auf Kolbe's Mittheilung (vgl. S. 401) über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen mittelst Natriumamalgam und Salzsäure erwähnt Zinin, daſs weder Idee noch Factum einer solchen Einführung neu seien, sofern die Umwandlung von Azobenzid in Benzidin, von Acetylen in ölbildendes Gas und auch die des Benzils in Benzoïn (Jahresber. f. 1860, 296) zu dieser Klasse von Reactionen gehörten. — (2) Jahresber. f. 1860, 296.

unlöslich ist, aber aus der ätherischen Lösung in farblosen Krystallgruppen anschiefst.

Hippursäure.

Erlenmeyer (1) deutet an, dafs die Hippursäure nach einem vorläufigen Versuche unter dem Einflusse von nascentem Wasserstoff sich unter Bildung von Bittermandelöl (und Glycocoll) spalte.

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

P. Griefs (2) hat die Resultate seiner Versuche über das Verhalten der Amidosäuren der aromatischen Säuren gegen salpetrige Säure, über welche eine vorläufige Mittheilung schon früher (3) erwähnt wurde, jetzt vollständiger bekannt gemacht. Die Bildung der bei der genannten Einwirkung entstehenden neuen Körper geht besonders leicht in weingeistiger Lösung vor sich, oder bei der Einwirkung von Salpeteräther auf die Amidoverbindungen; auch beim Einleiten von salpetriger Säure in die wässerige Lösung der Amidoverbindungen entstehen die neuen Körper, jedoch sind dieselben dann meist durch von weiter gehender Zersetzung herrührende Producte verunreinigt (4). Zur Darstellung der *Diazobenzoë-Amidobenzoësäure* empfiehlt Griefs, eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure mit Salpeteräther bis auf etwa 30⁰ zu erwärmen, wobei die weinrothe Mischung gelb wird und die neue Verbindung in grofser Menge in gelben mikroscopischen Nadeln abscheidet, welche man durch Waschen mit Alkohol völlig rein erhält ($2\ C_{14}H_7NO_4 + C_4H_5O,\ NO_3 = C_{24}H_{11}N_3O_8 + C_4H_6O_2 + 2\ HO$). Die Säure bildet entweder krystallinische Körner, oder kleine mikroscopische Prismen von orangegelber Farbe; sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloro-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 548. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 172; Chem. Centr. 1861, 209, 324. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 465. — (4) Ernst (Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 172) erhielt bei Anwendung einer auf beinahe 0⁰ abgekühlten wässerigen Lösung von Amidobenzoësäure, in welcher noch ungelöste Säure vertheilt war, die Diazo-Amidobenzoësäure fast vollkommen rein.

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

form beinahe unlöslich; Mineralsäuren lösen sie besonders in der Wärme leicht auf, aber sie kann aus der Lösung nicht unverändert abgeschieden werden; aus ihrer Lösung in kalter Kalilauge oder Ammoniak wird sie durch Säuren als gelbe gelatinöse Masse unverändert abgeschieden. Die Säure kann ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden, gegen 180° zerlegt sie sich unter Verpuffung. Wenngleich die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure nur eine schwache Säure ist, so neutralisirt sie doch die Alkalien vollständig und treibt die Kohlensäure aus den kohlens. Alkalien aus. Die Darstellung der Salze ist indessen hauptsächlich wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säure mit Schwierigkeiten verbunden. Die im trockenen Zustande sehr beständigen Alkalisalze zersetzen sich theilweise leicht in wässeriger Lösung unter Entwicklung von Stickgas. Mit den Erdalkalien und Metalloxyden giebt die Säure schwerlösliche oder unlösliche Niederschläge. Sie bildet zwar immer mit 2 At. Metalloxyd Salze, doch kann sie nicht als zweibasische Säure aufgefafst werden, wenn man hierunter eine Säure versteht, die ein zweiatomiges Radical enthält und fähig ist, zwei Reihen von Salzen (saure und neutrale) zu bilden, da sie keine dieser beiden Bedingungen erfüllt; Griefs betrachtet sie daher als eine Doppelsäure. Das *Kalisalz* $C_{28}H_9K_2N_3O_8$ erhält man durch Lösen von 1 Aeq. der Säure in der etwa 60 bis 90° warmen Lösung von genau 1 Aeq. kohlens. Kali, $2\{KO, C_2O_4\}$; beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Salzes in undeutlichen gelblichweifsen Krystallen heraus. Wird die Mutterlauge mehr concentrirt, so tritt unter starker Gasentwickelung Zersetzung ein, indem die gelbe Farbe der Flüssigkeit in tief Braunroth übergeht; diese Zersetzung tritt nicht ein bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von kohlens. Kali, und Griefs glaubt daher, sie rühre von dem Entweichen der im ersten Fall in der Flüssigkeit anfangs aufgelösten Kohlensäure her, welche das äufserst lose gebundene Stickgas veranlasse, sich mit zu entwickeln. Das durch mehrmaliges

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigte Salz bildet warzenförmige gelblichweifse Krystalle, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in einer concentrirten Lösung von kohlens. Kali und unlöslich in starkem Alkohol und Aether, verliert bis 160° erhitzt nichts von seinem Gewichte, in höherer Temperatur verpufft es. Mit dem Kalisalze stimmt das *Natronsalz* in allen seinen Eigenschaften überein. Das *Ammoniumoxydsalz* $C_{28}H_9(NH_4)_2N_3O_8$, schwierig in gröfserer Menge darzustellen, krystallisirt in mikroscopischen Nadeln, deren wässerige Lösung sich beim Erwärmen leicht zersetzt. Das *Barytsalz* $C_{28}H_9Ba_2N_3O_8$, erhält man durch Versetzen des Kalisalzes mit einer Lösung von salpeters. Baryt als gelblichweifsen krystallinischen Niederschlag, der beinahe unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol und Aether ist. Das *Magnesiasalz* bildet gelbe, oft kugelig gruppirte Nadeln, welche sich leicht in Wasser lösen. Das *Silbersalz* erhält man als grünlichgelben, gelatinösen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag, beim Versetzen einer neutralen Lösung der Säure in Ammoniak mit salpeters. Silberoxyd; das nach dem Trocknen bleibende gelbe Pulver verpufft lebhaft beim Erhitzen über 100°. Das *Kalksalz* ist dem Barytsalz sehr ähnlich; das *Kupfer-* und *Zinksalz* sind amorph und in Wasser unlöslich. Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung des Kalisalzes einen gelbgrünen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag. — Die Aether der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure erhält man durch Behandeln der betreffenden Aether der Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure. Der *Aethyläther* $C_{28}H_9(C_4H_5)_2N_3O_8$ krystallisirt aus kochendem Alkohol in haarfeinen, fast goldgelben Nadeln, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen. Sie schmelzen bei 144° (uncorrigirt), erstarren erst wieder nach langem Verweilen in niedriger Temperatur; bei stärkerem Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwickelung von Stickgas. Der Aether scheint sich gegen verdünnte Säuren als schwache Base zu ver-

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

halten, da er, obwohl schwierig, von denselben gelöst und durch Zusatz von Ammoniak wieder ausgefällt wird. Der *Methyläther* $C_{28}H_9(C_2H_3)_2N_3O_8$, wird am besten durch Zersetzen der ätherischen Lösung von amidobenzoës. Methyloxyd mittelst salpetriger Säure erhalten und bildet aus warmem Alkohol krystallisirt entweder krystallinische Kugeln, oder stumpfe lanzettförmige Krystalle von gelber Farbe. In Wasser ist der Aether unlöslich; er schmilzt bei 160° (uncorrigirt) und erstarrt ebenfalls erst nach längerer Zeit wieder.

Griefs hat weiter die Zersetzungsproducte der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure beschrieben, zunächst diejenigen, welche durch Einwirkung der Haloïdsäuren auf dieselbe entstehen. Erwärmt man die Säure mit starker Salzsäure, so tritt noch unter 100° eine Reaction ein, unter Aufschäumen entwickelt sich Stickgas und es bilden sich Chlorbenzoësäure (identisch mit der von Limpricht und Uslar (1) dargestellten Säure) und Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{11}N_3O_8 + 2\,HCl = C_{14}H_5ClO_4 + C_{14}H_7NO_4,\ HCl + N_2.$$

Griefs nimmt an, dafs in der neuen Säure Amidobenzoësäure als solche enthalten sei. Zieht man die Formel derselben von der der ursprünglichen Verbindung ab ($C_{28}H_{11}N_3O_8 - C_{14}H_7NO_4$), so bleibt ein Rest $= C_{14}H_4N_2O_4$, welcher sich als Benzoësäure betrachten läfst, in welcher 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Stickstoff vertreten sind; die ursprüngliche Verbindung aber würde sich als eine Doppelsäure von Diazobenzoësäure und Amidobenzoësäure herausstellen und ihr demgemäfs die Formel $\left.\begin{matrix}HO\,.\\HO\,.\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_{14}(H_3N_2)O_3\\C_{14}[H_4(NH_2)]O_3\end{matrix}\Big\}$ zukommen. Beim Erhitzen zerfällt die Doppelsäure in Stickstoff, Amidobenzoësäure und eine in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Säure, welche ihrer Bildungsweise nach zu urtheilen die Formel $C_{14}H_4O_4$ haben mufs,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 332.

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

wonach sie als die Acrylsäure der Benzoëgruppe anzusehen wäre : $C_{28}H_{11}N_3O_8 = C_{14}H_7NO_4 + C_{14}H_4O_4 + N_2$; die Menge des Stickstoffs, welche hierbei frei wird, ist $^2/_3$ des Gesammtstickstoffs, also dieselbe Menge, welche Salzsäure aus der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure austreibt. Erhitzt man die letztere mit Natronkalk, so wird nur der in ihr als Amid enthaltene Stickstoff (4,9 pC.) in Ammoniak umgewandelt, die beiden anderen Stickstoffatome entweichen als Gas, aus welchem Verhalten Griefs den Schlufs zieht, dafs die Constitution der neuen Säure weder von dem Typus NH_3 abzuleiten sei, noch dafs man sie als ein Diammoniumoxydhydrat betrachten dürfe. Die Jodwasserstoffsäure verhält sich bei der Einwirkung auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ganz analog der Chlorwasserstoffsäure, es bilden sich Jodbenzoësäure und Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure, und zwar beruht die Bildung der ersteren (wie auch der Chlorbenzoësäure) auf der eigenthümlichen Substitution zweier Atome Stickstoff durch die Elemente von einem Atom Chlor- oder Jodwasserstoffsäure. Chlor, Brom und Jod wirken sämmtlich auf die Doppelsäure ein, der Grad der Raschheit, mit welcher dieses stattfindet, und das Auftreten bestimmter Producte ist übrigens nicht allein durch die Natur des Elementes bedingt, sondern hängt wesentlich auch davon ab, ob man letzteres in wasserfreiem Zustande, oder bei Gegenwart von Wasser und Alkohol anwendet. Die Säure erleidet beim Uebergiefsen mit wasserfreiem Brom eine explosionsartige Zersetzung, indem viel Stickgas und Bromwasserstoff entweichen und ein Harz zurückbleibt. Läfst man das Brom auf die in Wasser vertheilte Säure einwirken, so bilden sich vorzugsweise Brombenzoësäure (1) $C_{14}(H_5Br)O_4$, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirend, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen, und die sublimirbare, der vorigen ähn-

(1) Die so dargestellte Brombenzoësäure scheint nicht identisch zu sein mit derjenigen, welche durch Einwirkung von Bromwasserstoff erhalten wird.

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

liche Tribrombenzoësäure $C_{14}H_3Br_3O_4$. Aehnlich wie Brom verhält sich auch Chlor gegen die Doppelsäure, unter Entwickelung von Stickgas bilden sich chlorhaltige Derivate der Benzoësäure. Joddampf wirkt auf die trockene Säure nicht ein, in Wasser vertheilt übt das Jod darauf eine durch Wasserzersetzung vermittelte oxydirende und zugleich substituirende Wirkung aus, es entstehen Jodoxybenzoësäure und Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure nach der Gleichung: $C_{28}H_{11}N_3O_8 + J_2 + H_2O_2 = C_{14}H_5JO_6 + C_{14}H_7NO_4$, $HJ + N_2$, von welchen die erstere gewöhnlich in langen schmalen, beinahe farblosen Blättchen erhalten wird, welche bei gelindem Erwärmen sublimiren, bei raschem Erhitzen sich unter Abgabe von Joddämpfen zersetzen. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Doppelsäure unter Feuererscheinung. Durch Behandlung derselben mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure in gelinder Wärme erhielt Griefs die neue zweibasische *Trinitrooxybenzylensäure* $2HO \cdot C_{14}H(NO_4)_3O_4$. Sie krystallisirt in fast weifsen rhombischen Prismen, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht mit gelber Farbe löslich sind, intensiv bitter schmecken, beim Erwärmen schmelzen und bei gesteigerter Temperatur mit Heftigkeit verpuffen. Von Schwefelammonium wird sie unter Abscheidung von Schwefel zu einer neuen Verbindung reducirt. Sie bildet wohl characterisirte, zum Theil schön krystallisirende, fast alle in Wasser lösliche Salze. Das *Barytsalz* ist $2BaO, C_{14}H(NO_4)_3O_4$; das *Ammoniaksalz* $2NH_4O, C_{14}H(NO_4)_3, O_4 + 4HO$; das *Silbersalz* $2AgO, C_{14}H(NO_4)_3O_4$. Die salpetrige Säure wirkt auf die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, je nachdem man die Reaction in Wasser oder Alkohol vor sich gehen läfst, verschieden. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die in kochendem Wasser vertheilte Doppelsäure bildet sich unter Gasentwickelung eine rothe Lösung, welche beim Erkalten Krystalle der von Gerland (1) beschriebenen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 417. Die daselbst beschriebene Darstellung der Oxybenzoësäure durch Behandlung der Amidobenzoësäure

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

Nitrooxybenzoësäure ausscheidet; die saure Mutterlauge enthält eine zweite, sehr lösliche, schwierig in fester Form zu erhaltende, süfslich schmeckende Säure. Läfst man auf die in, vorher mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol suspendirte Doppelsäure salpetrigs. Gas einwirken, so zeigen sich Anfangs dieselben Erscheinungen, wie bei Gegenwart von Wasser; wird dann nach dem vollständigen Verschwinden der Doppelsäure der Alkohol verdampft, so erhält man einen rothbraunen Rückstand, welcher zum gröfsten Theil aus der mit der Benzoësäure isomeren, von Kolbe und Lautemann (1) beschriebenen Salylsäure und einem rothen harzartigen Körper besteht. Gelegentlich der Beschreibung der Alkalisalze der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure wurde schon auf die Leichtigkeit aufmerksam gemacht, mit welcher die Lösungen derselben sich beim Erhitzen zersetzen. Wird die dabei entstehende Lösung nach Beendigung der Stickgasentwickelung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein rothes amorphes Pulver ab, das nach dem Reinigen durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser nach dem Trocknen krapproth erscheint, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist ist und die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_5$ ergab. Die Amidobenzoësäure bleibt in der Mutterlauge von Salzsäure gebunden gelöst.

Griefs hat auch das Verhalten der salpetrigen Säure gegen die mit der Amidobenzoësäure isomere Anthranilsäure in weingeistiger Lösung untersucht und dabei eine neue Säure, die *Diazosalyl-Salpetersäure*, von der Zusammensetzung $C_{28}H_9N_5O_{14}$ erhalten, welche sich leicht in kaltem Wasser löst und beim Verdunsten der Lösung in oft zolllangen

mit salpetriger Säure ist Griefs nicht gelungen; auch bei Anwendung reiner Diazobenzoë-Amidobenzoësäure konnte sie nicht erhalten werden. — (1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 289. Griefs macht auch darauf aufmerksam, dafs beim Kochen des Amidobenzamids mit Kali unter Ammoniakentwickelung und Aufnahme von Wasser Salylsäure gebildet wird.

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

prismatischen Krystallen anschiefst. In kaltem Alkohol ist die Säure weniger, in Aether gar nicht löslich, welche letztere Eigenschaft Ursache ist, dafs man die neue Säure sogleich als weifse Krystallmasse ausgefällt erhält, wenn man in die ätherische Lösung von Anthranilsäure salpetrige Säure leitet. Die Säure zersetzt sich ungemein leicht, namentlich ihre Lösung, weshalb bei ihrer Darstellung alle Operationen möglichst in der Kälte auszuführen sind. Auch die trockene Substanz verändert sich allmälig an der Luft, wird roth und verliert das Vermögen, beim Erhitzen zu explodiren, eine charakteristische Eigenschaft, welche die unveränderte Substanz schon bei einer 100° nicht erreichenden Temperatur zeigt. Beim Erwärmen der Substanz mit Salzsäure wird Chlor entwickelt; beim Uebergiefsen mit Ammoniak entweicht unter heftigem Aufbrausen Stickgas. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung der Säure entwickelt sich lebhaft Stickgas, bis die letzte Spur der ursprünglichen Substanz zerstört ist, und beim Erkalten erstarrt nun die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Salicylsäure, wovon die Mutterlauge freie Salpetersäure enthält : $C_{28}H_9N_5O_{14} + 4\ HO = 2(C_{14}H_6O_6) + NHO_6 + N_4$.

Wie schon früher mitgetheilt verwandelt sich auch die Amidoanissäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure, analog der Amidobenzoësäure, in eine Doppelsäure, die *Diazoanis-Amidoanissäure*, bei deren Darstellung durch Einleiten von salpetriger Säure in weingeistige Amidoanissäure, oder durch Behandlung der letzteren mit einem Aether der salpetrigen Säure es erforderlich ist, bei niedriger Temperatur zu operiren und jeden Ueberschufs von salpetriger Säure zu vermeiden. Die gelbe oder grüngelbe amorphe Säure entspricht in ihren Reactionen ganz der Diazobenzoë - Amidobenzoësäure; ihre Salze, welche stets 2 At. Metalloxyd enthalten, in Lösung leicht zersetzbar, ertragen trocken eine 160° übersteigende Temperatur. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

bilden fast alle gelbe oder grüngelbe Niederschläge. Das *Kalisalz* $C_{32}H_{13}K_2N_3O_{12} + 4HO$ bildet goldgelbe Blättchen, die auf 120° erhitzt nur 3 At. Krystallwasser verlieren, den Rest aber erst bei beinahe 160° abgeben; bei 180° wird das Salz unter schwacher Verpuffung zersetzt. Das *Natronsalz* $C_{32}H_{13}Na_2N_3O_{12} + 3HO$ krystallisirt in sechsseitigen Täfelchen von goldgelber Farbe; das *Ammoniumoxydsalz* bildet goldgelbe Blättchen, welche beim Kochen der wässerigen Lösung äufserst rasch zersetzt werden; das *Magnesiasalz* in Wasser schwer lösliche grünlichgelbe Krystalle. Die Aether der Diazoanis-Amidoanissäure werden in gleicher Weise dargestellt wie die der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Der *Aethyläther* ist leicht löslich in heifsem Alkohol, aus welchem er beim Erkalten in schmalen gelbrothen Blättchen wieder auskrystallisirt; von Aether wird er ebenfalls aufgenommen, in Wasser ist er unlöslich. Der *Methyläther* bildet gelbrothe Blättchen, welche in fast allen Eigenschaften der vorhergehenden Verbindung gleichen. Die Diazoanis-Amidoanissäure zeigt bezüglich ihres Verhaltens gegen Reagentien dieselbe Wandelbarkeit, wie die correspondirende Verbindung aus der Benzoëgruppe. Salzsäure und die Doppelsäure zersetzen sich gemäfs der Gleichung: $C_{32}H_{15}N_3O_{12} + HCl + HO = C_{16}H_9NO_6, HCl + C_{16}H_7O_7 + N_2$, d. h. unter Entwickelung von Stickgas in Salzsäure-Amidoanissäure, welche in Lösung bleibt und den rothen Körper $C_{16}H_7O_7$ (vielleicht $C_{32}H_{14}O_{14}$), der als amorphes Pulver sich abscheidet und im gereinigten Zustand den Charakter einer Säure zeigt. Entsprechend der Doppelsäure verhält sich auch ihr Aethyläther gegen Salzsäure. Chloranissäure wurde niemals bei diesen Reactionen erhalten, ebenso gelang es auch nicht Bromanissäure durch Zersetzung der Doppelsäure mit Bromwasserstoffsäure zu erzeugen. Jodwasserstoffsäure bildet dagegen unter Stickgasentwickelung Jodanissäure und Jodwasserstoff-Amidoanissäure ($C_{32}H_{15}N_3O_{12} + H_2J_2 = C_{16}H_7JO_6 + C_{16}H_9NO_6, HJ + N_2$), von welcher sich die erstere

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

als röthliche Krystallmasse ausscheidet, die gereinigt, kleine, leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser lösliche Nadeln liefert. Die in der überschüssigen Jodwasserstoffsäure gelöst bleibende Jodwasserstoff-Amidoanissäure kann in sternförmig gruppirten Blättchen oder Nadeln erhalten werden. Die durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Schwefelsäure, Salpetersäure, wie auch salpetrige Säure in Gegenwart von Wasser auf die Doppelsäure entstehenden Producte wurden nicht näher untersucht. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die in kochendem Alkohol suspendirte Doppelsäure bildet sich unter Stickgasentwickelung Anissäure neben Aldehyd nach der Gleichung : $C_{32}H_{15}N_3O_{12} + NO_3 + HO + 2(C_4H_6O_2) = 2(C_{16}H_8O_6) + 2(C_4H_4O_2) + 4HO + N_4$. Alkalien zersetzen die Diazoanis-Amidoanissäure unter Bildung von Amidoanissäure und des oben erwähnten amorphen rothen Körpers $C_{16}H_7O_7$. — Die *Diazotoluyl-Amidotoluylsäure* $C_{32}H_{15}N_3O_8 + 3HO$ wird in entsprechender Weise dargestellt wie die analoge Verbindung der Benzoëgruppe. Sie bildet gelbe mikroscopische Prismen, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; Säuren lösen sie unter Zersetzung, Alkalien ohne Veränderung. Die Umsetzungen, welche die Doppelsäure unter dem Einflusse von Reagentien erleidet, sind ganz analog den bei der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure beschriebenen, welche auch die *Diazocumin-Amidocuminsäure* zeigt, die man durch Behandeln einer mit Eis abgekühlten alkoholischen Lösung von Amidocuminsäure mittelst salpetriger Säure, unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses der letzteren, in gelben mikroscopischen Prismen oder Blättchen erhält. Von den beschriebenen analogen Verbindungen ist letztere die unbeständigste und wird schon beim Kochen mit Alkohol unter Stickgasentwickelung zersetzt.

Bei den im Vorhergehenden beschriebenen Darstellungsweisen der verschiedenen Doppelsäuren wurde darauf hingewiesen, dafs es nothwendig sei, die Bildung derselben möglichst in der Kälte vorzunehmen und so weit es an-

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Familie der aromatischen Säuren.

gehe, einen Ueberschufs von salpetriger Säure zu vermeiden (1). Die Bildung der der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure analogen Säuren erfolgt nämlich gar nicht, wenn man einen grofsen Ueberschufs von salpetriger Säure auf eine heifse alkoholische Lösung der Amidosäure einwirken läfst, die Reaction verläuft alsdann in der Art, dafs die in der Amidosäure anzunehmende Atomgruppe NH_2 einfach durch ein Atom Wasserstoff substituirt wird, unter Entbindung von Stickgas und gleichzeitiger Bildung von Wasser und Aldehyd, so z. B. bei der Amidoanissäure nach der Gleichung $C_{16}H_7(NH_2)O_6 + NO_3 + C_4H_6O_2 = C_{16}H_8O_6 + C_4H_4O_2 + 3HO + N_2$. Alle Amidosäuren, welche Griefs bis jetzt zu prüfen Gelegenheit hatte, lassen sich auf diese Weise in eine Säure überführen, welche entweder isomer oder identisch mit derjenigen ist, aus welcher die Amidosäure durch Nitrirung und nachherige Reduction der nitrirten Säure entstanden gedacht werden kann und macht Griefs schliefslich darauf aufmerksam, wie jene Reaction eine höchst einfache Darstellungsmethode für die Anissäure wie für die Salylsäure liefere.

Setzt man die Amidobenzoësäure in kalter wässeriger oder alkoholischer Salpetersäure gelöst der Einwirkung der salpetrigen Säure aus, so entsteht, nach einer weiteren Mittheilung von Griefs (2), ebenfalls keine Diazo-Amidobenzoësäure, sondern es scheiden sich bei Anwendung einer concentrirten Lösung von Amidobenzoësäure bald weifse Krystalle einer Verbindung $C_{14}H_5N_3O_{10}$ aus. Dieselbe ist *Salpetersäure-Diazobenzoësäure*, $C_{14}H_5N_3O_{10} = C_{14}H_4N_2O_4, NHO_6$; sie krystallisirt in in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen, welche beim Erhitzen heftig explodiren. Kochendes Wasser zersetzt sie rasch unter Entwickelung von Stickstoff, Abscheidung von Salpetersäure und wahrscheinlich

(1) Vgl. aufser in der S. 407 angef. Abhandl. auch Lond. R. Soc. Proc. XI, 266; Phil. Mag. [4] XIII, 558. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 185; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 11; Chem. Centr. 1862, 178.

Bildung von Oxybenzoësäure. Beim Versetzen der Diazobenzoë-Salpetersäure mit einem Alkali fällt freie *Diazobenzoësäure* als gelbe, sich bald zersetzende Masse nieder. *Salzsäure - Diazobenzoësäure - Platinchlorid* $C_{14}H_4N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$ erhält man in gelben Prismen beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Salpetersäure-Diazobenzoësäure mit Platinchlorid. Schwefelwasserstoff bildet damit eine schwefelhaltige Säure, die *Sulfooxybenzoësäure* $C_{14}H_6O_4S_2$. Der *Salpetersäure-Diazobenzoëäther* wird aus Salpetersäure-Amidobenzoëäther dargestellt; beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung des ersteren mit Goldchlorid erhält man *Salzsäure - Diazobenzoëäther - Goldchlorid* $C_{14}H_3(C_4H_5)N_2O_4$, HCl, $AuCl_3$, welches aus Alkohol in goldgelben Prismen krystallisirt. *Salpetersäure-Diazobenzamid* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3N_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, NHO_6 stellt man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzamid $\left.\begin{matrix}C_{14}H_8(NH_2)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ in Alkoholäther dar; es krystallisirt in weifsen explodirenden Nadeln und das ihnen entsprechende Platinsalz hat die Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3N_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, HCl, $PtCl_2$. — Nach von Griefs angestellten qualitativen Versuchen existiren ähnliche Verbindungen wie die beschriebenen auch in der Anis- und der Toluylsäuregruppe. Griefs weist schliefslich auf die aufserordentliche Allgemeinheit der von Ihm aufgefundenen Methode der Stickstoffsubstitution hin.

Zimmtsäure.

E. Kopp (1) hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung einer Anzahl von Salzen der Zimmtsäure und der Nitrozimmtsäure ermittelt. Die Salze der Zimmtsäure mit alkalischer Base sind leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich (mit Ausnahme des Ammoniaksalzes) in concentrirten alkalischen Flüssigkeiten; die mit alkalisch-erdiger Base sind wenig löslich in der Kälte, löslicher in der Wärme; die mit erdiger Base sind unlöslich, aber theilweise zer-

(1) Compt. rend. LIII, 634; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 68.

Zimmtsäure.

setzbar durch siedendes Wasser; die mit metallischer Base sind fast unlöslich, selbst in siedendem Wasser, aber leichter löslich auf Zusatz von etwas Essigsäure. Das Kalisalz, $C_{18}H_7KO_4$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, warzigen Blättern oder Schuppen; das Natronsalz, $C_{18}H_7NaO_4$, in Krusten und zusammengehäuften Nadeln; das Ammoniaksalz, $C_{18}H_7(NH_4)O_4$, in Blättchen oder Nadeln, welche an der Luft Ammoniak verlieren; das Kalksalz, $C_{18}H_7CaO_4 + 3HO$ in glänzenden Nadeln, welche an der Luft 1 Aeq., bei 150° die anderen beiden Aeq. Wasser abgeben; das Barytsalz, $C_{18}H_7BaO_4 + 2HO$, bildet grofse unregelmäfsige perlmutterglänzende Blätter, wird bei 140° wasserfrei und liefert mit überschüssigem Barythydrat destillirt fast reines Cinnamen (1), $C_{16}H_8$. Das Strontiansalz, $C_{18}H_7SrO_4 + 4HO$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, fast undurchsichtigen Nadeln, verliert 2 Aeq. Wasser an der Luft und wird bei 140° wassenfrei. Das Magnesiasalz, $C_{18}H_7MgO_4 + 3HO$, krystallisirt in der Kälte in weifsen Nadeln, welche an der Luft rasch matt werden; aus einer siedenden Lösung setzt sich das Salz $C_{18}H_7MgO_4 + 2HO$ ab, welches bei 200° unter Schmelzung den Wassergehalt verliert. Das Mangansalz, $C_{18}H_7MnO_4 + 2HO$, Zinksalz, $C_{18}H_7ZnO_4 + 2HO$, Kupfersalz, $C_{18}H_7CuO_4 + x\,CuO, HO$, Bleisalz, $C_{18}H_7PbO_4$ und Silbersalz, $C_{18}H_7AgO_4$, sind schwer lösliche, zum Theil krystallinische Niederschläge. — Die Salze der Nitrozimmtsäure mit alkalischer Base sind sehr leicht löslich, die anderen sind wenig löslich oder unlöslich; sie verpuffen beim raschen Erhitzen, besonders das Kali- und Natronsalz. Nitrozimmtsaures Kali, $C_{18}H_6(NO_4)KO_4$, bildet wie das ähnliche Natronsalz

(1) Das Cinnamen, $C_{16}H_8$, ist nach E. Kopp nicht nur isomer, sondern identisch mit dem Styrol. Es verwandelt sich ebensowohl beim längeren Erhitzen auf den Siedepunkt wie beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in einen festen Körper, der alle Eigenschaften des Metastyrols besitzt und von welchem E. Kopp vermuthet, dafs es wegen seines starken Lichtbrechungsvermögens zur Füllung von Linsen und Glasprismen dienen könne.

beim freiwilligen Verdunsten Warzen, aus kochender Kalilauge krystallisirt es in Prismen. Das Ammoniaksalz verliert die Base beim Verdampfen; es giebt nur mit concentrirten Lösungen von Kalk-, Strontian- und Magnesiasalzen einen Niederschlag. Das Barytsalz, $C_{18}H_6(NO_4)BaO_4 + 3HO$, krystallisirt in gelblichen Nadeln; das Strontiansalz, $C_{18}H_6(NO_4)SrO_4 + 5HO$, Kalksalz, $C_{18}H_6(NO_4)CaO_4 + 3HO$ und das Magnesiasalz, $C_{18}H_6(NO_4)MgO_4 + 6HO$ bilden warzige oder körnige krystallinische Massen. Das Quecksilbersalz, $C_{18}H_6(NO_4)HgO_4$, entsteht als bräunlicher Niederschlag beim Vermischen kochender Lösungen von Quecksilberchlorid und nitrozimmts. Alkali; aus der Mutterlauge setzt sich beim Erkalten eine voluminöse Krystallmasse des Doppelsalzes $HgCl + 2C_{18}H_6(NO_4)HgO_4 + 3HO$ ab. Das Silbersalz, $C_{18}H_6(NO_4)AgO_4$, ist ein gelblichweißer Niederschlag; das blaugrünliche Kupfersalz liefert, mit Sand gemischt und trocken destillirt, neben Benzoësäure nach Zimmtöl riechendes Nitrocinnamen, $C_{16}H_7(NO_4)$ und etwas Nitrobenzol. Nitrozimmts. Methyl, $C_{18}H_6(NO_4)(C_2H_3)O_4$, bildet sich beim Erhitzen der Säure mit Holzgeist und Schwefel- oder Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol in weißen Nadeln, welche bei 161° schmelzen, bei 281 bis 286° sieden, aber schon bei 200° sublimiren.

Homocuminsäure.

A. Rossi (1) hat, von dem Cuminalkohol $C_{20}H_{14}O_2$ ausgehend, durch Behandlung des (aus Chlorcuminyl, $C_{20}H_{13}Cl$, mittelst Cyankalium entstehenden) Cyancuminyls, $C_{20}H_{13}Cy$, mit Kalilauge in der Siedhitze eine der Cuminsäure homologe Säure, die *Homocuminsäure*, $C_{22}H_{14}O_4$, erhalten. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei 52°, destillirt ohne Zersetzung, löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, röthet Lackmus und zersetzt kohlens. Salze. Das Kalisalz ist

(1) Compt. rend. LII, 403; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 139; J. pr. Chem. LXXXIII, 238; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 93; Chem. Centr. 1861, 511; Rép. chim. pure III, 196.

zerfliefslich, das Baryt- und Kalksalz krystallisirt in Nadeln, das Magnesiasalz in perlmutterglänzenden Schuppen, das Silbersalz ist $C_{22}H_{13}AgO_4$. Rossi läfst es zweifelhaft. ob die Homocuminsäure bei ihrem niedrigen Schmelzpunkt wirklich der Cuminsäure homolog, oder als isomere Säure zu dieser in derselben Beziehung steht, wie die von Cannizzaro aus Cyanbenzyl erhaltene (wahrscheinlich mit Alphatoluylsäure identische) Säure zur wahren Toluylsäure.

Toluylsäure.

S. Cannizzaro (1) bestätigt die Vermuthung von Strecker (2), dafs die aus Vulpinsäure gewonnene Alphatoluylsäure mit der aus Cyanbenzyl dargestellten Toluylsäure (3) identisch ist. Beide Säuren haben denselben Schmelzpunkt (76°,5) und Siedepunkt (265°,5). Die von Noad (4) aus Cymol durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltene Toluylsäure ist indessen, wie Cannizzaro auf Grund nachstehender Versuche annimmt, die mit der Benzoësäure eigentlich homologe Säure. Bei der Destillation eines Gemenges von ameisens. und alphatoluyls. Kalk (aber nicht aus letzterem für sich) entsteht ein Oel, welches mit zweifach-schwefligs. Natron die gut krystallisirte Verbindung $NaHO_6$, $C_{16}H_8O_2$ bildet. Das aus dieser Verbindung durch kohlens. Kali und Schütteln mit Aether abgeschiedene Aldehyd ist eine farblose zähe Substanz, welche bei der Destillation in ein farbloses (mit zweifach-schwefligs. Natron wieder verbindbares) Oel und in ein flüchtiges Harz zerfällt. Auch liefert dieses Aldehyd bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht wieder Alphatoluylsäure, sondern eine Säure, welche ihrer Form nach mit Noad's Toluylsäure identisch zu sein scheint.

Oxytolsäure.

R. Fittig (5) hat die Oxydationsproducte des Toluols

(1) Compt. rend. LII, 966; Rép. chim. pure III, 268; Bull. soc. chim. 1861, 68; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 253; Chem. Centr. 1861, 719. — (2) Jahresber. f. 1859, 299. — (3) Jahresber. f. 1855, 622. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 718. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXX, 214; Götting. Anzeig. 1861, 222; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 691; Ann. ch.

Oxytolsäure. durch verdünnte Salpetersäure untersucht. Bei 4- bis 5tägigem Sieden von Toluol (Siedepunkt 108-113°) mit einem Gemisch von 1 Th. käuflicher Salpetersäure und 2 Th. Wasser bildet sich ein krystallinisches Gemenge mehrerer nur schwierig von einander zu trennender Säuren. Behandelt man die nach dem Abdestilliren des unveränderten Toluols und des Nitrotoluols sich abscheidende Krystallmasse wiederholt mit wenig heifsem Wasser, so dafs etwa $^1/_4$ ungelöst bleibt, so krystallisirt aus der erkaltenden Lösung eine Säure aus, welche durch Destillation für sich, Verwandlung in das Kalksalz und sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren des letzteren, bis die abgeschiedene Säure constanten Schmelzpunkt (180°) zeigt, rein erhalten wird. Fittig nennt diese Säure *Oxytolsäure.* Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_6O_6$. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, schmilzt bei 180°, erstarrt bei 177°, sublimirt noch unter dem Schmelzpunkt und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. Der Dampf der Säure wie auch der der siedenden wässerigen Lösung reizt wie die Benzoësäure zum Husten. Das Kalisalz, $C_{14}H_5KO_6$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln; das Natronsalz wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gallertartig gefällt; das Kalksalz, $C_{14}H_5CaO_6 + 3\,HO$, ist in Wasser und Weingeist löslich und in Nadeln krystallisirbar; das Barytsalz, $C_{14}H_5BaO_6$, verliert seinen (nicht genau bestimmten) Gehalt an Wasser schon beim Stehen über Schwefelsäure; das Silbersalz, $C_{14}H_5AgO_6$, ist ein weifser, aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirender Niederschlag. Auch Eisensalze, Kupferoxyd- und Bleioxydsalze werden durch oxytols. Ammoniak gefällt. Die Oxytolsäure ist demnach

phys. [3] LXIV, 360; Rép. chim. pure IV, 188; Chem. Centr. 1862, 410. Vorläufige Anzeige Ann. Ch. Pharm. CXVII, 191; Chem. Centr. 1861, 480; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 357; J. pr. Chem. LXXXIII, 446.

isomer mit Salicylsäure und Oxybenzoësäure; am nächsten steht sie in ihren Eigenschaften der noch wenig untersuchten Ampelinsäure Laurent's. — Aus der Mutterlauge des oxytols. Kalks erhielt Fittig ein Kalksalz, dessen Säure die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt, aber erst nach wiederholter fractionirter Krystallisation die Form der Benzoësäure zeigte. Er vermuthet, dafs die von Warren de la Rue und Müller aus Steinkohlentheeröl mit Salpetersäure dargestellte und für Salylsäure gehaltene Säure (S. 429) ebenfalls nur unreine Benzoësäure sei. Dafs die Benzoësäure nicht das zuerst entstehende Product der Oxydation des Toluols ist, dafs also beide Säuren gleichzeitig entstehen, folgert Fittig daraus, dafs Benzoësäure durch Salpetersäure von derselben Stärke bei mehrtägigem Sieden unverändert bleibt. Die Untersuchung des in Wasser schwerer löslichen Antheils der Oxydationsproducte des Toluols ergab bezüglich der Zusammensetzung der darin vorhandenen Säure kein ganz bestimmtes Resultat. Die Analysen des Kalksalzes und der Säure sprechen zwar für die Formel $C_{14}H_6O_8$, aber die Säure zeigte weder constanten Schmelzpunkt, noch war sie ganz stickstofffrei, wefshalb Fittig vermuthet, dafs sie Oxytolsäure sei, verunreinigt durch einen Nitrokörper. Aus Benzol läfst sich durch Behandlung mit Salpetersäure von obiger Concentration keine krystallinische Verbindung erhalten.

Terephtalsäure.

Warren de la Rue und H. Müller (1) haben gefunden, dafs die von Caillot (2) beschriebene Terephtalsäure, $C_{16}H_6O_8$, aufser aus Terpentinöl noch aus verschiedenen anderen Substanzen gewonnen werden kann. In kleiner Menge bildet sie sich bei der Darstellung der Toluylsäure aus Cymol, oder bei der Behandlnng von Cymol mit rauchender Salpetersäure zum Zweck der Darstellung von

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 112; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 86; Phil. Mag. [4] XXII, 541; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 268; Rép. chim. pure III, 311. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 728.

Terephtalsäure.

Nitrotoluylsäure, mag das Cymol aus Römisch-Kümmelöl oder aus Campher bereitet sein. Das beste Verfahren zur Gewinnung der Terephtalsäure besteht in der Behandlung von Römisch-Kümmelöl oder Cuminaldehyd mit Chromsäure; die auf diesem Wege gewonnene und von A. W. Hofmann (1) als Insolinsäure ($C_{18}H_8O_8$) beschriebene Säure ist nach de la Rue und Müller nichts anderes als Terephtalsäure. Die reine Säure ist ein weifses Pulver, welches krystallinisch ist, wenn es aus einer heifsen und verdünnten Lösung in Alkali ausgeschieden wurde. Die auf einem Filter getrockneten Krystalle bilden papierähnliche, seideglänzende Massen. Die Terephtalsäure ist unlöslich in Aether, Chloroform, Essigsäure, Wasser oder anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln; in warmer concentrirter Schwefelsäure löst sie sich reichlich ohne Bildung einer Sulfosäure, sofern durch Wasser wieder unveränderte Säure gefällt wird. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne vorgängige Schmelzung und ohne Aenderung der Eigenschaften und der Zusammensetzung. Sie bildet keine Doppelsalze und selbst saure Salze lassen sich nur sehr schwer darstellen. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und deutlich krystallisirbar. Die schwerer löslichen Salze des Kalks und Baryts krystallisiren in Schuppen; das Kupfersalz ist ein blafsblaues krystallinisches Pulver; das Silber- und Bleisalz bilden molkige Niederschläge. Für die zweibasische Natur der Terephtalsäure spricht die Existenz neutraler und saurer Aetherarten. Die neutralen Aether bilden sich durch Einwirkung von Chlorterephtalyl auf die Alkohole oder der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf das Silber- oder Kalisalz. Das *terephtals. Methyl*, $C_{16}H_4(C_2H_3)O_8$, ist die characteristischste Verbindung und läfst sich zur Erkennung der Terephtalsäure in einem Gemenge mit anderen Säuren

(1) Jahresber. f. 1855, 481.

Terephtalsäure.

benutzen; es bildet mehrere zolllange flache prismatische Krystalle, welche bei 100⁰ schmelzen, ohne Zersetzung sublimiren und in kaltem Alkohol sich nur wenig, leicht in warmem lösen. Der Aethyläther ist leicht löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt in langen, dem Harnstoff ähnlichen Prismen; der Amyläther ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol, schmilzt in der Wärme der Hand und bildet perlglänzende schuppige Krystalle; der Phenyläther ist weifs, krystallinisch und schmelzbar über 100⁰. Die sauren Aether entstehen neben den neutralen in kleiner Menge bei der Einwirkung der Jodverbindungen von Alkoholradicalen auf terephtals. Salze; sie sind einbasische Säuren, löslich in Alkohol und krystallisirbar. *Nitroterephtalsäure*, $C_{16}H_5(NO_4)O_8$, bildet gelbe prismatische Krystalle oder blumenkohlförmige Aggregate; sie ist leicht löslich in heifsem Wasser und heifsem Alkohol, bildet neutrale und saure Salze und auch krystallisirbare Aether, welche leichter löslich in Alkohol und schmelzbarer sind als die terephtalsauren. *Chlorterephtalyl*, $C_{16}H_4O_4Cl_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Säure bei 40⁰, ist krystallinisch, riecht beim Erhitzen stechend wie Chlorbenzoyl, bildet mit Alkoholen terephtals. Aether und mit Ammoniak das *Terephtalylamid*, $C_{16}H_8N_2O_4$, als weifse, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz. *Nitroterephtalylamid*, $C_8H_7(NO_4)N_2O_4$, krystallisirt in Prismen. Erhitzt man Terephtalylamid mit wasserfreier Phosphorsäure, so destillirt *Terephtalylnitril*, $C_{16}H_4N_2 = C_{12}H_4, C_4N_2$, als farb- und geruchloses Oel, welches zu prismatischen Krystallen erstarrt und sich nicht in Wasser oder Benzol, aber leicht in siedendem Alkohol löst. Durch Einwirkung reducirender Agentien auf Nitroterephtalsäure entsteht *Oxyterephtalamsäure*, $C_{16}H_7NO_4$, als citronengelbe, in dünnen Prismen oder moosähnlichen Formen krystallisirbare Substanz. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform und verbindet sich, wie das analoge Glycocoll, mit Basen und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind krystallisirbar, leicht löslich in

Wasser und Weingeist zu stark fluorescirenden Flüssigkeiten; die Verbindungen mit Säuren krystallisiren ebenfalls, werden aber durch viel Wasser zersetzt und die sauren Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Die Aether der Oxyterephtalamsäure erhält man durch Reduction der Nitroterephtalsäureäther. Der Methyläther ist krystallinisch und löslich in warmem Alkohol; der Aethyläther bildet grofse, dem salpeters. Uran ähnliche Krystalle, deren Lösung stark fluorescirt. Beide verbinden sich mit Säuren. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxyterephtalamsäure in alkoholischer Lösung entsteht eine Anzahl von Körpern, welche den von Griefs aus Oxybenzaminsäure erhaltenen analog sind; in wässeriger Lösung dagegen entwickelt sich reichlich Stickstoff und es scheidet sich allmälig *Oxyterephtalsäure*, $C_{16}H_{12}O_{10}$, aus, deren Salze krystallisirbar und weniger löslich sind, als die entsprechenden terephtalsauren; ihre neutralen Aetherarten sind flüssig, wie auch das durch Wasser und Alkohol leicht zersetzbare Chloroxyterephtalyl.

Durch Oxydation von Toluol, Xylol, Cumol, Cymol u. s. entstehende Säuren.

A. H. Church (1) theilt vorläufig mit, dafs bei der Oxydation von Toluol, Xylol und Cumol mittelst zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure Benzoësäure, bei der Oxydation von Cymol dagegen Insolinsäure (welche nach de la Rue u. Müller mit Terephtalsäure identisch ist vgl. S. 424), gebildet werde. Benzol wird auch bei sehr lange dauerndem Sieden mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure gar nicht angegriffen; reines Nitrobenzol liefert bei sehr langer Digestion mit dem Oxydationsmittel eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Säure von der Formel $C_{12}H_8(NO_4)O_4$. Church nennt diese Säure, als

(1) Phil. Mag. [4] XXI, 176 (ausführlicher bezüglich der Oxydation des Nitrobenzols); Chem. Soc. Qu. J. XIV, 52; Ann. Ch. Pharm. CXX, 336; im Ausz. Chem. News III, 125; J. pr. Chem. LXXXV, 463; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 185; Chem. Centr. 1862, 398; Rép. chim. pure IV, 143; Rép. chim. appliquée III, 142.

Durch Oxydation von Toluol, Xylol, Cumol, Cymol u. s. entstehende Säuren.

von der Phenoïnsäure (s. unten) abstammend, *Nitrophenoïnsäure*. Sie reagirt stark sauer, schmilzt ohne Zersetzung, löst sich in siedendem Wasser und giebt krystallisirbare Salze. Ist das Nitrobenzol nicht ganz frei von Nitrotoluol, so entsteht neben Nitrophenoïnsäure auch Nitrobenzoësäure. Die stickstofffreie Säure, aus welcher die Nitrophenoïnsäure sich ableitet, nennt Church *Phenoïnsäure*. Sie hat die aus dem analysirten Silbersalz $C_{12}H_3AgO_4$ abgeleitete Formel $C_{12}H_4O_4$. Sie bildet sich, wenn man eine Auflösung von Benzol in wenig überschüssiger rauchender Schwefelsäure nach dem Erwärmen auf 100° mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und allmälig kleine Stücke von zweifach-chroms. Kali zufügt. Das Destillat enthält die neue Säure theils gelöst, theils ölartig oder krystallinisch oben aufschwimmend. Sie unterscheidet sich von Collinsäure (1) durch ihre gröfsere Löslichkeit in heifsem Wasser. Sulfotoluolsäure und Sulfocumolsäure liefern bei ähnlicher Behandlung Benzoësäure, Sulfocymolsäure dagegen Insolinsäure (Terephtalsäure S. 424). Nitrotoluol und Nitrocumol geben, wie schon erwähnt, Nitrobenzoësäure; da sie weit leichter als Nitrobenzol oxydirt werden, so kann man mit Hülfe einer verdünnteren Oxydationsmischung das Nitrotoluol aus seinem Gemenge mit Nitrobenzol entfernen. Ebenso kann Benzol von seinen höher siedenden Verwandten auf folgendem Wege geschieden werden. Vermischt man 1 Vol. gereinigtes Steinkohlentheeröl, etwa 50 pC. Benzol enthaltend, mit 6 Vol. Schwefelsäure, welche vorher mit 1 Vol. Wasser verdünnt wurde, und erhitzt das Gemenge in einem Destillirapparate, so lösen sich vorzugsweise die höher siedenden Kohlenwasserstoffe in der Säure auf, während das Benzol unangegriffen bleibt. Befeuchtet man Bimssteinstücke mit der Säure, so ist ihre Wirkung entschiedener. Verdünnt man die Auflösung, welche Sulfotoluolsäure u. s. w.

(1) Vgl. S. 429.

Durch Oxydation von Toluol, Xylol, Cumol, Cymol u. a. entstehende Säuren.

enthält, mit 1/2 Vol. Wasser, fügt nach und nach 1/6 vom Gewicht der Säure an zweifach-chroms. Kali zu, so erhält man bei der Destillation beträchtliche Mengen von Benzoësäure.

S. Cloëz und E. Guignet (1) geben an, dafs die von Ihnen schon früher (2) angedeutete Säure leichter (als durch übermangans. Kali) bei Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und zweifach-chroms. Kali auf einen grofsen Ueberschufs von Nitrobenzol erhalten werde. Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure statt Salpetersäure (in welch letzterer Nitrobenzol löslich ist) sei die Oxydation erst nach mehrtägigem Sieden beendigt. Cloëz und Guignet geben für die als farblos, schmelzbar, flüchtig und schwer löslich in Wasser beschriebene Säure die Formel $C_{18}H_7(NO_4)O_6$. Es ist wahrscheinlich, wie auch Church (3) schon vermuthet, dafs diese Säure, wenn sie existirt, nicht aus Nitrobenzol (mit C_{12}), sondern aus einer Beimengung desselben entstanden ist.

Warren de la Rue und H. Müller (4) haben nach einer vorläufigen Mittheilung durch andauernde Einwirkung von Salpetersäure auf gereinigtes Steinkohlentheeröl (Toluol, Xylol und Pseudocumol) vier verschiedene Säuren aus der aromatischen Reihe, aber nicht die Laurent'sche Ampelinsäure erhalten. Bei mehrtägigem Erhitzen des Steinkohlentheeröls mit 15 Vol. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. käufliche Säure, 3 Vol. Wasser) bildet sich nach und nach eine gelblichweifse flockige Substanz, welche durch Lösen in viel heifsem Wasser, Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium (zur

(1) Compt. rend. LII, 104; Instit. 1861, 28; Bull. soc. chim. 1861, 3; Rép. chim. pure III, 101; J. pr. Chem. LXXXIII, 370; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 97. — (2) Jahresber. f. 1858, 172. — (3) In der S. 426 angef. Abhandl. — (4) Chem. Soc. Quart. J. XIV, 54; Chem. News III, 155; Ann. Chem. Pharm. CXX, 339; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 192; Rép. chim. pure IV, 137.

Entfernung von Nitroverbindungen) und fractionirte Fällung aus dieser Lösung mit Salzsäure (wo zuerst braune Amidverbindungen sich ausscheiden) gereinigt wird. Die Substanz liefert dann bei Behandlung mit heifsem Wasser eine unlösliche Säure (A); der beim Erkalten sich abscheidende Theil giebt getrocknet und vorsichtig destillirt zuerst ein der Palmitinsäure ähnliches Gemenge von zwei Säuren (B) und zuletzt in der Wölbung der Retorte, dicht über der siedenden Flüssigkeit lange Nadeln (C). Die in Wasser unlösliche Säure (A) besteht hauptsächlich aus *Terephtalsäure* $C_{16}H_6O_8$ (vgl. S. 423); das krystallinische Sublimat (C) verhält sich der Terephtalsäure ähnlich, unterscheidet sich aber von dieser durch die Fähigkeit, bei der Sublimation baumförmige Gruppen grofser prismatischer Krystalle zu bilden. Das Säuregemisch (B) endlich zerfällt bei Behandlung mit dem bei etwa 90° siedenden Theil des gereinigten Erdöls von Burmah (vermuthlich Caprylwasserstoff, $C_{16}H_{18}$) in eine darin unlösliche und eine lösliche Säure. Die unlösliche hat die Zusammensetzung der Benzoësäure, ist aber nicht so leicht krystallisirbar und vielleicht identisch mit Salylsäure. Die lösliche Säure schmilzt bei 60°, löst sich nur wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser und in allen Verhältnissen in Alkohol. Sie hat grofse Aehnlichkeit mit der von Fröhde (1) beschriebenen Collinsäure, $C_{12}H_4O_4$, wofür auch die Analyse der (noch nicht ganz reinen) Säure spricht.

Chlorüre von Säureradicalen.

A. Bertolio (2) empfiehlt zur Darstellung der Chlorverbindungen von Säureradicalen (statt der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die organische Säure oder des Phosphorsuperchlorürs auf ein Salz derselben), die organische Säure mit rothem Phosphor in äquivalenten Verhältnissen und aufserdem mit Glaspulver oder Bimssteinstückchen zu mengen und über das in einer Kugelröhre

(1) Jahresber. f. 1860, 568. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 109.

befindliche Gemenge trockenes Chlor zu leiten, wo sich das Chlorür des Säureradicals neben Phosphoroxychlorür erzeuge; durch Destillation seien beide zu trennen. Bringe man eine zweite Kugelröhre an, welche ein Salz der organischen Säure enthalte, so bilde sich durch Einwirkung des Phosphoroxychlorürs eine neue Quantität des Chlorürs des Säureradicals.

Ameisensäure.

H. Kolbe und R. Schmidt (1) haben gefunden, dafs sich Kalium, in einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten Kohlensäureatmosphäre dünn ausgebreitet, nach 24 Stunden in ein Gemisch von zweifach-kohlens. und von ameisens. Kali verwandelt, nach der Gleichung $2K + 2C_2O_4 + 2HO = C_2\dot{H}KO_4 + C_2HKO_6$. Die Anwesenheit der Ameisensäure wurde durch Analyse des Bleisalzes festgestellt. Natrium erzeugt unter denselben Verhältnissen ebenfalls Ameisensäure, aber wie es scheint in geringerer Menge. Bei der Electrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlens. Kali wird am Wasserstoffpol keine Ameisensäure gebildet.

Der ameisens. Strontian $SrO, C_2HO_3 + 2HO$ krystallisirt nach Pasteur (2) und Heufser (3) in nicht congruenten hemiëdrischen Formen, sofern von der vorherrschenden Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$ bald $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{2\breve{P}2}{2}$, bald $-\frac{P}{2}$ und $+\frac{2\breve{P}2}{2}$ sphenoïdisch-hemiëdrisch auftreten.

Nach E. Jacobsen (4) ist die Ausbildung dieser hemiëdrischen Flächen von der Anwesenheit fremdartiger Substanz in der Lösung des Salzes bedingt; etwas freie Ameisensäure z. B. begünstigt die Ausbildung dieser

(1) Ann. Chem. Pharm. CXIX, 251; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 589; Rép. chim. pure IV, 142. — (2) Jahresber. f. 1850, 393 (hier ist Z. 11 v. o. statt „nur" zu setzen „nicht ausschliefslich"). — (3) Jahresber. f. 1851, 434. — (4) Pogg. Ann. CXIII, 493; im Ausz. J. pharm. [3] XL, 424.

Ameisensäure.

Flächen, welche dagegen bei wiederholtem Umkrystallisiren des Salzes aus reinem Wasser mehr und mehr zurücktreten. Pasteur hatte angegeben, dafs bei dem Umkrystallisiren Einer Art hemiëdrischer Formen (woran z. B. $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{2\check{P}2}{2}$) nicht blofs Krystalle dieser Art, sondern immer auch zugleich Krystalle der anderen Art (mit $-\frac{P}{2}$ und $+\frac{2\check{P}2}{2}$) entstehen; nach Jacobsen ist *Diefs* nicht der Fall, sondern sorgfältig ausgesuchte Krystalle der Einen Art geben bei dem Umkrystallisiren nur Krystalle derselben Art. — Krystalle von ameisens. Strontian, mit Ameisensäure dargestellt die aus Stärkmehl bereitet war, zeigten, so gestellt dafs ∞P eine stumpfe Kante dem Beobachter zuwendete, vorzugsweise $\frac{P}{2}$ vorn oben links (vom Beobachter); Krystalle desselben Salzes, dargestellt mit Ameisensäure die aus Oxalsäure und Glycerin bereitet war, in gleicher Stellung hingegen vorzugsweise $\frac{P}{2}$ vorn oben rechts.

Handl (1) hat die Angaben Heufser's bezüglich der Isomorphie des zweifach-gewässerten ameisens. Manganoxyduls mit dem entsprechenden Baryt- und Zinkoxydsalze durch Messungen an guten Krystallen bestätigt und eine Zusammenstellung der isomorphen Gruppen schon früher (2) von Bernhardi, Handl, Heufser, Kopp und Pasteur gemessener ameisens. Salze gegeben, aus welcher Er schliefst, dafs, wenn wasserfreie Salze der Ameisensäure mit *Baryt*, *Bleioxyd*, *Kalk*, *Lithion*, *Strontian*, *Zinkoxyd*, *Manganoxydul* und *Cadmiumoxyd zwei Aequivalente* Krystallwasser aufnehmen, ihre Grunddimensionen unverändert bleiben, aber ihr Combinationscharacter aus einem *holoëdrischen* in einen *hemiëdrischen* (3) übergeht.

(1) Wien. Acad. Ber. XLII, 747. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 484 und f. 1859, 324. — (3) Insofern monoklinometrische Gestalten als hemirhombische aufgefafst werden können.

Ameisensäure.

F. v. Zepharovich (1) bemerkt mit Hinweisung auf die von Heufser (2) angenommene, aber von Rammelsberg (3) in Frage gestellte Isomorphie des *ameisens. Kupferoxyds* = (CuO, C_2HO_3 + 4HO) mit *ameisens. Kupferoxyd-Baryt* = 2(BaO, C_2HO_3) + (CuO, C_2HO_3 + 4HO) und *ameisens. Kupferoxyd-Strontian* = 2(SrO, C_2HO_3 + 2HO, + (CuO, C_2HO_3 + 4HO), dafs das letztere Salz mit dem ersten nicht isomorph sei, dafs es auch nicht mono-, sondern triklinometrisch krystallisire. An von K. v. Hauer dargestellten Krystallen des Kupferoxydstrontiansalzes bestimmte Zepharovich das Verhältnifs der Brachydiagonalen a zur Makrodiagonalen b zur Hauptaxe c = 0,7436 : 1 : 1,0103; die Axenwinkel des linken oberen Octanten b : c = 104°43', a : c = 95°52', a : b = 88°18' und folgende Formen : 0 P . ∞ $\bar{P}$ ∞ . ∞ $\breve{P}$ ∞ . ∞ P,' . ∞ ',P . ,$\bar{P}$' ∞ . 1/2 ,$\bar{P}$' ∞ . '$\breve{P}$' ∞ . ,$\breve{P}$, ∞ . ,P . 1/2 P,, mit Neigungen 0 P : ∞ $\breve{P}$ ∞ = 104°38', 0 P : ∞ $\bar{P}$ ∞ 95°37', ∞ $\bar{P}$ ∞ : ∞ $\breve{P}$ ∞ = 89°47', ∞ $\bar{P}$ ∞ : ∞ ,'P = 142°31', ∞ $\breve{P}$ ∞ : ,$\breve{P}$, ∞ = 127°59' und Spaltbarkeit nach ∞ $\breve{P}$ ∞ vollkommen, nach ∞ $\bar{P}$ ∞ minder vollkommen.

K. v. Hauer (4) erhielt aus einer sehr sauer gehaltenen Auflösung von 2 Aeq. ameisens. Strontians und 1 Aeq. ameisens. Kupferoxyds neben Krystallen des Kupferoxyd-Strontiansalzes solche von zweifach-ameisens. Kupferoxyd = CuO, 2C_2HO_3 + 4HO. Diese sind nach Zepharovich (4) monoklinometrische Combinationen 0 P . + 2 P ∞ . ∞ P . ∞ P ∞ . − P . + P . a : b : c (a Klinodiagonale) = 1,3238 : 1 : 1,1765. a : c = 83°31'. Die Neigungen ∞ P : ∞ P ∞ = 127°15', + P : + P = 94°18', − P : − P = 100°44', beide in der klinodiagonalen Endkante; 0 P : + 2 P∞ = 114°21'. Die Krystalle sind nach ∞ P ∞ spaltbar.

(1) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 545 ff. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 435. — (3) Vgl. Dessen krystallogr. Chem. 284. — (4) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 548.

Ameisensäure.

H. Ludwig (1) hat Mittheilungen über einige von Atzel untersuchte Eisensalze gemacht. *Ameisens. Eisenoxyd* Fe_2O_3, $3 C_2HO_3$ wurde erhalten durch mehrtägige Digestion von feuchtem Eisenoxydhydrat mit wässeriger Ameisensäure, Abdampfen der rothbraunen sauren Flüssigkeit bei etwa 70° und Trocknen des Rückstandes bei 40°; es ist ein leichtes, lockeres, an Farbe der geschlämmten Bleiglätte ähnliches Pulver, leicht löslich in Wasser, von adstringirendem Geschmack und saurer Reaction; salpeters. Silberoxyd wird durch dasselbe selbst beim Kochen nicht reducirt. — *Baldrians. Eisenoxyd*; beim Zusammenreiben von feuchtem Eisenoxydhydrat mit wässeriger Baldriansäure und nachherigem Schütteln des mit noch mehr Wasser versetzten Gemenges schieden sich in der Ruhe harzartige Klümpchen ab, die nach fünftägiger weiterer Digestion eine lockere, körnige Beschaffenheit annahmen; die wässerige Flüssigkeit war völlig klar und farblos und enthielt viel Baldriansäure, aber nur sehr wenig Eisenoxyd gelöst. Die abfiltrirte braune Masse zerlegte sich beim Behandeln mit Alkohol in eine dunkelrothbraune Lösung und einen ocherfarbenen Rückstand; erstere lieferte beim Abdampfen bei 40-45° schliefslich eine balsamartige, schwarzbraune, in Alkohol leicht lösliche Masse, die sich bei der Analyse als Fe_2O_3, $3 C_{10}H_9O_3$, mit etwas anhängender freier Baldriansäure erwies und beim mehrtägigen Trocknen bei 50° an der Luft heller braun wurde, nur noch theilweise in Alkohol löslich war und nun die Zusammensetzung Fe_2O_3, $2 C_{10}H_9O_3$ ergab. Ein kleiner Theil des balsamartigen Salzes mit der überstehenden Flüssigkeit mehrere Tage in Berührung, erstarrte und zeigte helle fettglänzende Krystallschüppchen, die kein Eisenoxydul enthielten. Der oben erwähnte ocherfarbene pulverige Rückstand schwamm auf Wasser, ohne davon benetzt zu werden, löste sich leicht in Salzsäure

(1) Arch. Pharm. [2] CVII, 1.

Ameisensäure.

und seine Zusammensetzung entsprach der Formel 6 Fe_2O_3, 5 $C_{10}H_9O_3$. — Durch Digestion von feuchtem Eisenoxydhydrat mit wässeriger *Aepfelsäure* und Abdampfen der erhaltenen Lösung konnte keine Verbindung in einfachen Verhältnissen erhalten werden, es wird dabei ein Theil der Säure auf Kosten des Sauerstoffs im Eisenoxyd oxydirt und letzteres zu Oxydul reducirt. — Beim Eindampfen der durch mehrtägige Digestion von feuchtem Eisenoxydhydrat mit wässeriger *Weinsäure* erhaltenen braungrünen Lösung bei 70-80°, schied sich bald ein grünlichgelbes Pulver ab, welches nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen bei gelinder Wärme rein gelb wurde, sich schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser löste, sauer reagirte und kein Eisenoxydul enthielt; in Salzsäure löste es sich rasch mit gelber Farbe; die Analyse desselben ergab die Formel 4 Fe_2O_3, 9 $C_4H_2O_5$. Die von diesem Salze getrennte Flüssigkeit lieferte beim weiteren Abdampfen bei 40-50° einen nur theilweise in heifsem Wasser löslichen Rückstand. Der ungelöst bleibende Theil, ein dem vorigen ähnliches, mehr ochergelbes Pulver, ergab die Zusammensetzung Fe_2O_3, 2 $C_4H_2O_5$; die Lösung in Salzsäure enthielt Oxydul, auch wurde das auf dem Filter dünn ausgebreitete Salz, dem Lichte ausgesetzt, reichlich in Oxydulsalz übergeführt. Der in Wasser leicht lösliche Theil des genannten Rückstandes lieferte ein dem frisch bereiteten Eisenchlorür an Farbe ähnliches Salz und erwies sich als Gemenge von einfach-weins. Eisenoxydul mit überschüssiger Weinsäure. — Die Lösung des Eisenoxydhydrats in Weinsäure enthielt ursprünglich wohl normales weins. Eisenoxyd, welches sich beim Eindunsten in basisches und saures Salz zerlegte, welches letztere bei längerer Einwirkung von Wärme und Licht unter theilweiser Oxydation der Weinsäure zu weins. Eisenoxydul reducirt wurde, gemengt mit freier Weinsäure; von der freien Weinsäure wird ein Theil oxydirt, wobei keine Oxalsäure gebildet wird.

Sauerstoffhaltige Radicale.

A. Freund (1) hat die Versuche beschrieben, welche Er (wie schon im Jahresber. f. 1860, 311 vorläufig erwähnt ist) zur Isolirung des Acetyls und Butyryls angestellt hat. Natrium allein wirkt auf Chloracetyl nicht ein und ebensowenig ein aus 90 Th. Quecksilber und 10 Th. Natrium bestehendes Amalgam, wenn man dasselbe gepulvert in das Chloracetyl wirft. Läfst man letzteres tropfenweise auf das nicht abgekühlte Amalgam fliefsen, so erzeugen sich unter heftiger Einwirkung brenzlich riechende harzartige Producte. Bei Abkühlung tritt auch hier keine Reaction ein. Trägt man ein aus 1 Th. Natrium und 2 Th. Quecksilber bereitetes Amalgam in kleinen Stückchen in gelinde erwärmtes Chlorbutyryl ein, so lange eine Einwirkung stattfindet und destillirt dann von der verdickten Masse das überschüssige Chlorbutyryl ab, so scheidet sich bei der Behandlung des Rückstandes mit Wasser eine leichte Oelschichte ab, welche aus unreinem Butyryl besteht. Durch Schütteln desselben mit wässerigem kohlens. Kali, Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium und Destillation erhält man eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt rasch von 150 auf 240° steigt. Die zwischen 245 und 260° übergehende Portion ist gelblich gefärbt, riecht obstartig und hat die Zusammensetzung des Butyryls, $C_8H_7O_2$, $C_8H_7O_2$, welches sich nach der Gleichung $2C_8H_7O_2Cl + 2Na = C_8H_7O_2, C_8H_7O_2 + 2NaCl$ bildet. Mit starker Kalilauge erhitzt zerfällt es in Buttersäure und in eine in Wasser unlösliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, aus welcher nach dem Trocknen über geglühtem kohlens. Kali durch fractionirte Destillation ein zwischen 175 und 185° übergehendes Product erhalten wird, welches zwar die Zusammensetzung des Butyrons, $C_{14}H_{14}O_2$, aber einen weit höheren Siedepunkt besitzt. Mit saurem schwefligs. Natron oder mit Ammoniak bildet

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 33; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 384; Ann. ch. phys. [3] LXII, 373; Rép. chim. pure III, 301.

es keine krystallisirbare Verbindung. Bei der Destillation des Butyryls mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht ebenfalls Buttersäure, neben einer braunen harzartigen Substanz. Durch Einwirkung von feiň granulirtem Zink auf ein Gemenge von Aether und Chlorbutyryl scheint sich ebenfalls Butyryl zu bilden, neben butters. Aethyl, Chloräthyl und Chlorzink, nach der Gleichung : $4 C_8H_7O_2Cl + 2 C_8H_{10}O_2 + 2Zn = 2 ZnCl + 2[C_8H_7(C_4H_5)O_4] + C_8H_7O_2$, $C_8H_7O_2 + 2 C_4H_5Cl$.

Acetylchlorid.

H. Hübner (1) hat über einige Zersetzungen des Acetylchlorids Mittheilungen gemacht. Die Leichtigkeit, mit welcher das Phosphorchlorid Chlor gegen Sauerstoff austauscht, liefs es als geeignetes Mittel erscheinen, aus dem Acetylchlorid die Verbindung $C_4H_3Cl_3$ darzustellen. Wird nun Acetylchlorid mit Fünffach-Chlorphosphor in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 100° oder einige Minuten auf 190° erhitzt, so erhält man verschiedene Verbindungen. Bei der Destillation des Flüssigkeitsgemisches ging zuerst als hauptsächlichster Bestandtheil bei 78° siedendes Phosphorchlorür und etwas Phosphoroxychlorid über, dann bei 118° *Trichloracetylchlorid* $C_4Cl_3O_2Cl$; auf dieses folgte eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen, stark riechenden, bei 60° siedenden Oels $C_4H_3Cl_3$, aus welchem sich in der kalten Vorlage Krystalle absetzten. Im Destillirgefäfs blieb zuletzt noch wenig einer krystallinischen, in Wasser unlöslichen Verbindung zurück, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether weifse federförmige Krystalle bildete, welche bei 180-181° schmolzen und die Zusammensetzung C_4HCl_5 ergaben. In den meisten der hier erhaltenen Verbindungen ist Wasserstoff durch Chlor ersetzt und es lag nahe, eine gleiche Einwirkung des Phosphorchlorids bei sauerstofffreien Verbindungen vorauszusetzen, welche

(1) Ann. Ch. Pharm CXX, 330; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 177; Mittheilung der Resultate Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 658, 659; Instit. 1862, 69.

Annahme durch folgenden Versuch bestätigt wurde. Elaylchlorür mit der zur Bildung von $C_4H_3Cl_3$ nöthigen Menge Fünffach-Chlorphosphor auf 150° erhitzt, liefert neben Salzsäure das erwähnte Chlorid, etwas verunreinigt durch chlorreichere Verbindungen und von wesentlich anderem Geruch als das gleich zusammengesetzte aus Acetylchlorid (1). — Hübner hat durch Einwirkung von Cyansilber auf Acetylchlorid das *Acetylcyanür* $C_4H_3O_2, C_2N$ dargestellt. Die beiden sich umsetzenden Verbindungen werden, in einer Glasröhre eingeschmolzen, 1 bis 2 Stunden auf 100° erhitzt, worauf nach dem Oeffnen der Röhre beim Destilliren zuerst eine zwischen 80 und 90° siedende farblose Flüssigkeit übergeht, darauf bei gesteigerter Hitze eine geringe Menge einer sehr viel höher siedenden Verbindung. Die zwischen 80 und 90° übergegangene Flüssigkeit zeigte bei wiederholter Destillation den constanten Siedepunkt von 93° und ergab sich bei der Analyse als Acetylcyanür. Dasselbe ist leichter als Wasser, in welchem es sich nach und nach unter Bildung von Blausäure und Essigsäure auflöst; es riecht nach Blausäure und Essigsäure und verwandelt sich an der Luft in in Wasser lösliche Krystalle. Beim Stehen in mit Kork verschlossenen Gläsern oder beim Behandeln mit festem Kalihydrat oder Natrium geht es in ein in Wasser unlösliches Oel über, das mit Wasser gewaschen zu Krystallen erstarrt, welche die Zusammensetzung des flüssigen Cyanacetyls besitzen, bei 69° schmelzen, bei 170° sieden, bei geringer Wärme lange flüssig bleiben und nach und nach wieder in sehr grofsen Tafeln sich ausscheiden. Sie lösen sich in Weingeist, Aether, englischer Schwefelsäure, starker Essigsäure und starkem Ammoniak, mit Kalilauge gekocht entwickeln sie Ammoniak.

Essigsäure.

Handl (2) hat die Krystalle des essigs. Kalk-Chlor-

(1) Auch beim Erhitzen von Jodäthyl mit PCl_5 wird Salzsäure entwickelt und eine noch näher zu untersuchende, rothe krystallinische Jod- und Phosphorverbindung abgeschieden. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 119.

Essigsäure. calciums monoklinometrisch befunden. Ihr Habitus wird wesentlich durch Prismen ∞ P n bestimmt (n = 1, 2 u. 3), welche durch (∞ P ∞) plattenförmig erscheinen und durch 0 P abgestumpft werden. Das Verhältniſs der Klinodiagonale (a) zur Orthodiagonale (b) ist 0,8395 : 1 und der schiefe Winkel von a zur Hauptaxe = 63°11′. ∞ P : ∞ P. = 106°19′, (∞ P 2) : (∞ P 2) = 56°20′, (∞ P 3) : (∞ P 3) = 47°58′, alle drei im klinodiagonalen Hauptschnitt. 0 P : ∞ P = 111°10′, 0 P : (∞ P 2) = 104°30′, 0 P : (∞ P 3) = 100°34′.

Erhitzt man, nach A. Bauer (1), Essigsäure-Anhydrid mit gepulvertem Chlorzink einige Stunden in einem verschlossenen Rohr auf 100° und unterwirft dann den braun gewordenen Röhreninhalt der fractionirten Destillation, so geht bei 115° Essigsäurehydrat, bei 137° Essigsäureanhydrid über. Der Destillationsrückstand liefert, durch Behandlung mit Wasser vom Chlorzink befreit, einen schwarzbraunen, huminartigen Körper, aus dessen Analyse Bauer die Formel $C_8H_2O_2$ oder $C_{40}H_{10}O_{10}$ berechnet. Er giebt demnach für die Einwirkung des Chlorzinks auf das Essigsäureanhydrid die Gleichung : $2\,C_8H_6O_6 = 2\,C_4H_4O_4 + H_2O_2 + C_8H_2O_2$. Essigsäurehydrat erleidet beim Erhitzen mit Chlorzink auf 150-160° keine Veränderung.

Nach Schützenberger (2) löst wasserfreie Essigsäure beim Sieden arsenige Säure im Verhältniſs $C_4H_3O_3$: AsO_3 zu einer farblosen syrupdicken Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrt; diese Verbindung zieht rasch Feuchtigkeit an, wird durch Wasser sofort zu Essigsäurehydrat und arseniger Säure zersetzt, entwickelt bei 220° viel Kohlensäure und Spuren von Arsenwasserstoff, während Essigsäurehydrat übergeht und metallisches Arsen als Rückstand bleibt. Wasserfreie Bor-

(1) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 709; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 626; Chem. Centr. 1862, 9; J. pr. Chem. LXXXIV, 288. — (2) Compt. rend. LIII, 538; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 5; Chem. Centr. 1862, 207.

säure verhält sich ähnlich wie die arsenige Säure, löst sich nur langsam in der wasserfreien Essigsäure; die resultirende glasige Masse, welche durch Wasser wie die vorhergehende Verbindung zersetzt wird, läſst beim Erhitzen Essigsäurehydrat sich verflüchtigen und giebt einen in Wasser löslichen, alle angewendete Borsäure enthaltenden Rückstand. Bei dem Erhitzen eines Gemisches von wasserfreier Essigsäure und wasserfreier Weinsäure auf 100° löst sich die letztere allmälig, und man erhält einen dicken gelblichen Syrup, welcher sich gegen 130° unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu zersetzen beginnt; das syrupartige Product entsteht auch, gleichzeitig mit Chlorblei, bei der Einwirkung von Chloracetyl auf weins. Bleioxyd. Angemessen erkaltete wasserfreie Essigsäure absorbirt die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure ohne Schwärzung unter Bildung einer gelblichen gummiartigen Masse, welche sich in Wasser löst; die Lösung giebt nach dem Neutralisiren mit Barytwasser und Abfiltriren des schwefels. Baryts Krystalle von sulfoessigs. Baryt.

Läſst man Bromdampf auf essigs. Silberoxyd einwirken, so bildet sich nach A. Borodine (1) keine Monobromessigsäure, sondern neben Bromsilber ein Gasgemenge, welches auſser Kohlensäure ein bromhaltiges Gas (vielleicht Brommethyl, nach der Gleichung: $C_4H_3AgO_4 + 2Br = BrAg + C_2O_4 + C_2H_3Br$) enthält.

Glycolsäure.

W. Heintz (2) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung der Glycolsäure, welches sich auf die von Ihm früher (3) beobachtete Schwerlöslichkeit des glycols. Kupferoxyds gründet. Man versetzt das Gemenge von glycols. Natron und Chlornatrium, wie es aus monochloressigs. Natron in der Siedhitze bei Gegenwart von Natron entsteht, noch heiſs mit schwefels. Kupferoxyd. Das beim

(1) In der S. 462 angef. Abhandl. — (2) Pogg. Ann. CXII, 87; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 406; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 426; Rép. chim. pure III, 264. — (3) Jahresber. f. 1860, 314.

Erkalten auskrystallisirende glycols. Kupferoxyd, von dem man durch Verdampfen der Mutterlauge noch eine weitere Menge gewinnt, wird mit Wasser gewaschen, mit viel Wasser zum Sieden erhitzt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wird (wenn es von einem Kupfergehalt bräunlich ist, unter Einleiten von Schwefelwasserstoff) eingedampft und der bleibende farblose Syrup in den leeren Raum gestellt, wo er zu krystallinischer Glycolsäure erstarrt. Das glycols. Kupferoxyd, $C_4H_3CuO_6$, bildet mikroscopische blaue oder grünliche prismatische Krystalle, welche bei 100—135° ohne Gewichtsverlust schmutzig grün werden.

Diglycolsäure.

Schon im Jahresber. f. 1860, S. 445 ist darüber berichtet, dafs Wurtz die von Ihm durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diäthylenalkohol erhaltene Diglycolsäure isomer oder identisch fand mit der Säure, welche Heintz (1) bei der Bereitung der Glycolsäure mittelst Monochloressigsäure und Natronhydrat erhalten und Paraäpfelsäure genannt hatte. Heintz (2) hat nun eine ausführliche Untersuchung der genannten Säure und ihrer Salze veröffentlicht, ihre Identität mit der *Diglycolsäure* dargethan und letzteren Namen für dieselbe beibehalten. — Das *Diglycolsäurehydrat* wurde durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz erhalten, welches niederfällt, wenn neutrale Lösungen von diglycols. Alkali und essigs. Bleioxyd gemischt werden. Es bildet grofse, farblose, an der Luft milchweifs werdende Krystalle, welche bei kurz- oder langprismatischer Ausbildung, nach Heintz Meinung, dem monoklinometrischen System angehören. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_6O_{10} + 2\ HO$; sie verlieren ihr Krystallwasser leicht bei 100°. Die Säure

(1) Jahresber. f. 1859, 362 f. — (2) Pogg. Ann. CXV, 280, 452; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 331 (vgl. ebendas. S. 337 einige von Erlenmeyer beigefügte Erörterungen); kürzere Mittheil. Berl. Acad. Ber. 1861, 660; J. pr. Chem. LXXXV, 267; Chem. Centr. 1861, 721.

Diglycolsäure.

löst sich leicht in Wasser und Alkohol und auch etwas in Aether; sie schmeckt stark sauer, ist geruchlos, dreht die Polarisationsebene nicht; durch Kalkwasser wird sie nicht gefällt, Strontian- und Barytwasser geben aber nach einiger Zeit Niederschläge; durch salpeters. Silberoxyd wird sie erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt, in dessen Ueberschufs sich der Niederschlag wieder löst, und sich durch Kochen der Lösung unverändert wieder abscheidet. Die Säure schmilzt unter 150° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; die wässerige Lösung dieser Masse liefert beim Verdunsten wieder die ursprünglichen Krystalle. — Mit den Alkalien bildet die Diglycolsäure je zwei Salze, ein saures und ein neutrales; letztere sind leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol und nur schwierig krystallisirbar, erstere sind dagegen schwerer löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol und krystallisiren leicht, ohne dabei Wasser aufzunehmen. Das *saure diglycols. Kali*, $C_8H_5KO_{10}$, nach der von Wurtz beschriebenen Methode dargestellt, krystallisirt in rhombischen Combinationen $\infty \breve{P} \infty$, ∞P, $\bar{P} \infty$. $\infty P : \infty P = 112^\circ 54'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe $= 118^\circ 30'$; die Krystalle sind in der Regel parallel verwachsen. Das *neutrale* Salz, durch Sättigung der Diglycolsäure oder des sauren Salzes erhalten, krystallisirt in zerfliefslichen langen nadelförmigen Krystallen. Das *saure diglycols. Natron*, $C_8H_5NaO_{10}$, krystallisirt in kleinen tafelförmigen Krystallen, schwer löslich in Wasser, aber leichter als das entsprechende Kalisalz; das *neutrale* Salz ist nicht zerfliefslich an der Luft, aber ebenfalls, selbst in kochendem Alkohol unlöslich. Das *saure diglycols. Ammoniak*, $C_8H_5(NH_4)O_{10}$, hat Heintz schon früher beschrieben; es bildet lange prismatische Krystalle, die sich in Alkohol nicht lösen, kochender käuflicher absoluter Alkohol nimmt jedoch davon so viel auf, dafs das Filtrat sehr schwach sauer reagirt. Die Krystalle sind nach Heintz' Meinung monoklinometrisch und von tafelartigem Habitus. Die Lösung des Salzes giebt mit salpeters. Silberoxyd und Quecksilberoxydul sofort

Diglycolsäure.

weifse Niederschläge; essigs. Bleioxyd und schwefels. Zinkoxyd bringen darin nach einiger Zeit weifse, schwefels. Kupferoxyd und salpeters. Kobaltoxydul blaue und röthlich gefärbte krystallinische Niederschläge hervor. Das *neutrale* Salz, wie auch das *diglycols. Natron-Ammoniak*, konnten nicht im reinen Zustande erhalten werden. Das *diglycols. Kali-Natron*, $C_8H_4KNaO_{10} + 4HO$, erhalten durch genaues Sättigen des sauren Kalisalzes mit Natron, krystallisirt in kleinen prismatisch tafelförmigen Krystallen, welche Perlmutterglanz besitzen, sich nicht in Alkohol lösen und schon unter 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen. *Diglycols. Magnesia*, $C_8H_4Mg_2O_{10} + 6HO$, entsteht durch Sättigen der wässerigen Säure mit Magnesiahydrat und krystallisirt in kleinen prismatischen Krystallen, welche erst über 200° ihr Wasser verlieren; das wasserfreie Salz wird selbst bei 240° nicht zersetzt. Das *Kalksalz* fand Heintz wie Wurtz nach der Formel $C_8H_4Ca_2O_{10} + 12HO$ zusammengesetzt; auch dieses Salz verliert erst bei 180° sein Krystallwasser vollständig. Das *Strontiansalz*, $C_8H_4Sr_2O_{10} + 2HO$, entsteht beim Mischen der Lösungen von diglycols. Alkali nnd Chlorstrontium als weifser krystallinischer Niederschlag, welcher sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol gar nicht auflöst. Heintz hat gefunden, dafs die bezüglich des *Barytsalzes* früher von Ihm erhaltenen differirenden Resultate darauf beruhten, dafs der diglycols. Baryt durch blofses Auswaschen von einem Ueberschufs von Chlorbaryum uud dem gebildeten Chlorammonium nicht befreit werden kann, man mufs ihn zur Reinigung umkrystallisiren, wo er dann eine dem Strontiansalz entsprechende Zusammensetzung zeigt. Das *diglycols. Zinkoxyd* bildet, aus heifsen concentrirten Lösungen ausgeschieden, wasserfreie Krystallblättchen $C_8H_4Zn_2O_{10}$, die sich in Wasser nicht lösen; entstehen die Krystalle aber allmälig in der Kälte, so bilden sie schiefe rhombische Prismen von ähnlicher Form, wie sie beim Diglycolsäurehydrat vorkommen und von der Zusammensetzung $C_8H_4Zn_2O_{10}$

Diglycolsäure.

$+ 6HO$. Das *Kupfersalz* ist ein wenig krystallinisch erscheinender, sandiger, blauer Niederschlag, der sich schwer in Wasser löst, aber etwas Wasser bindet, das bei 180° daraus ausgetrieben werden kann. Der Gewichtsverlust, den das Salz bei dieser Temperatur erleidet, beträgt nur etwas über 3 pC.; es scheint aber selbst bei dieser Temperatur noch etwas Wasser zurückzuhalten, und die Formel des nicht getrockneten Salzes ist, wenn diese Annahme richtig, $2 C_8H_4Cu_2O_{10} + 2 HO$. Das, wie schon oben angegeben erhaltene *Bleisalz*, $C_8H_4Pb_2O_{10}$, bildet kleine weifse mikroscopische Krystalle, die sich in Wasser schwer, in Salpetersäure und Salzsäure leicht lösen und erst bei 200° unter leichter Färbung anfangen sich zu zersetzen. Die Darstellung eines Bleisalzes mit höherem Bleigehalt gelang Heintz nicht. — Heintz wendet sich nun zur Beschreibung der Versuche, welche Er vorgenommen einerseits in der Absicht, eine Methode zur vortheilhafteren Darstellung der Diglycolsäure ausfindig zu machen, die andererseits auch Aufklärung bezüglich der Constitution der letzteren geben könne. Heintz versuchte zunächst die Einwirkung von vollkommen getrocknetem glycols. Natron (1) auf Monochloressigsäurehydrat und den Aether dieser Säure bei 160 bis 200°, und erhielt dabei Glycolid $C_4H_2O_4$, aber keine Diglycolsäure. Bei dem Erhitzen des Aethers mit glycols. Natron unter Zusatz von wenig Alkohol im zugeschmolzenen Rohr

(1) Das zu diesen Versuchen dienende glycols. Natron war theils aus Glycolsäurehydrat, theils aus glycols. Zinkoxyd durch kohlens. Natron dargestellt worden. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen Krystallen, die der Formel $C_4H_3NaO_6 + 2HO$ gemäfs zusammengesetzt sind. Aus verdünntem Alkohol erhielt Heintz das Salz von der Zusammensetzung $C_4H_3NaO_6 + HO$, in gröfseren, rhombisch-prismatischen Krystallen, welche mit vorwaltendem Brachypinakoïd, einem Brachydoma und einer Pyramide combinirt waren und bei denen die Neigung der Pyramidenflächen und des Brachydoma's gegen $\infty\breve{P}\infty$ nahezu gleich, etwa 122°30′ war.

Diglycolsäure.

beobachtete Heintz einmal die Bildung einer sehr kleinen Menge Diglycolsäure. Der Versuch, durch Erhitzen eines Gemisches von Glycolid und Glycolsäurehydrat Diglycolsäure zu erhalten, führte eben so wenig zu einem Resultate, wie ein starkes Einkochen von glycols. Natron mit überschüssigem Natronhydrat, oder Kochen von Glycolid mit Kalihydratlösung, oder auch Erhitzen eines Gemisches von monochloressigs. und glycols. Natron (1). Auch durch höhere Temperatur glycols. Natron in diglycols. überzuführen, gelingt nicht; bei 260° destillirt von diesem Salz Wasser und ein gelbliches, brenzliches und entfernt an Krausemünz- oder Spanischhopfenöl erinnerndes Oel ab, während sich gleichzeitig ein an Kohlensäure reiches Gas entwickelt. Im Rückstande findet sich neben unzersetztem Salz etwas oxals. und kohlens. Natron und das Natronsalz einer nicht krystallisirbaren neuen, nicht näher untersuchten Säure. Beim Erhitzen von Glycolsäurehydrat auf 200 bis 240° bildet sich Diglycolsäure, aber nur in sehr geringer Menge; aufserdem bildet sich Glycolid und wenig Dioxymethylen. Beim Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser entsteht nur Glycolsäure; dampft man die saure, auch freie Salzsäure haltende Flüssigkeit zur Trockene ein, so enthält der Rückstand Glycolid, welches nach Heintz hier durch Einwirkung der Salzsäure auf Glycolsäure entsteht. Viele Versuche führten Heintz endlich zur folgenden, für die Darstellung der Diglycolsäure vortheilhaftesten Methode. Monochloressigsäure wird mit viel Wasser übergossen, mit Kalkhydrat übersättigt und die Lösung bis zur wieder ein-

(1) Das monochloressigs. Natron war durch Sättigen der wässerigen Säure mit kohlens. Natron in der Kälte dargestellt worden. Die Lösung lieferte beim Verdunsten im Vacuum keine deutliche Krystallisation; eine auf diese Weise vollkommen getrocknete Probe blieb beim Erhitzen im Luftbade bis nicht ganz zu 100°, vollkommen unverändert und konnte bei dieser Temperatur vollkommen von Wasser befreit werden. Bei 100° oder etwas darüber schmolz das Salz, wurde braun und blähte sich auf.

tretenden sauren Reaction gekocht, dann wieder Kalkhydrat hinzugefügt und diefs so lange wiederholt, bis die alkalische Reaction selbst nach längerem Kochen nicht wieder verschwindet. Aus der kochenden Flüssigkeit wird alsdann der überschüssige Kalk durch Kohlensäure gefällt, filtrirt, wo dann beim Erkalten des Filtrates eine reichliche Krystallisation von farblosem diglycols. Kalk erhalten wird. Die dann abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Eindampfen, nach dem Ausziehen des Chlorcalciums durch absoluten Alkohol, einen Rückstand, welcher noch diglycols. wie auch etwas glycols. Kalk enthält, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser trennen kann.

Constitution der Oxacetsäuren.

Bezüglich der Constitution der von Heintz entdeckten Oxacetsäuren haben Wurtz (1) und Butlerow (2) die Meinung aufgestellt, diese Säuren seien Aethersäuren der Glycolsäure, während Heintz das Alkoholradical als innerhalb des Radicals derselben enthalten betrachtet. Heintz (3) weist nun in einer neuen Untersuchung über die Constitution jener Säuren zunächst darauf hin, dafs die genannten Forscher nur den einen früher von Ihm für seine Ansicht angeführten Grund (dafs die Säuren selbst nicht durch alkoholische Kalilösung in glycols. Kali übergehen) als ungenügend zurückweisen, auf den andern aber keine Rücksicht nehmen, welcher darin besteht, dafs beim Erhitzen der Oxacetsäure mit Benzoësäure keine Benzoglycolsäure gebildet, der entsprechende Alkohol nicht ausgeschieden wird. Auch neuere Versuche haben gezeigt, dafs eine solche Zersetzung nicht eintritt, obgleich Glycolsäure unter diesen Umständen unter Wasserabscheidung in Benzoglycolsäure übergeht. Zur näheren Begründung seiner Ansicht bezieht

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 273. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 204. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 393; Pogg. Ann. CXIV, 440; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 209 (vgl. auch Erlenmeyer's Bemerkungen ebendas. 218); kürzere Mitth. Berl. Acad. Ber. 1861, 657; J. pr. Chem. LXXXV, 203; Chem. Centr. 1861, 737.

Constitution der Oxacetsäuren.

sich Heintz auf die Untersuchungen von O. Siemens, (vgl. S. 449) aus welchen sich ergiebt, dafs der äthoxacets. Amyläther mit dem amoxacets. Aethyläther vollkommen isomer, jedoch nicht identisch ist; aus ihrem Verhalten gegen alkoholische Kalilösung geht nach Heintz entschieden hervor, dafs in diesen Aethern das eine Alkoholradical viel fester gebunden ist als das andere, was, so weit bis jetzt bekannt, bei den eigentlichen zweibasischen Säuren nicht der Fall sei. Heintz ist es ferner gelungen, den Glycolsäureäther $C_4H_3(C_4H_5)O_6$ durch Erhitzen von Monochloressigsäureäther (1) mit etwas mehr als der äquivalenten Menge glycols. Natrons auf 130 bis 150° darzustellen. Der Aether löst sich in Wasser und die Lösung reagirt nicht sauer. Durch Kochen mit Basen geht er unter Ausscheidung von Alkohol in glycols. Salz über. Bei der Behandlung mit wässerigem Ammoniak bildet sich das schon von Dessaignes (2) auf andere Weise dargestellte Glycolamid. Die Isomerie des letzteren mit dem Glycocoll ist schon von Dessaignes dargethan worden und Heintz hat noch einige Umstände hinzugefügt, welche die Verschiedenheit der beiden Körper bekräftigen. Während das Glycolamid aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden kann, gegen 120° ohne Zersetzung schmilzt und nicht mit Basen verbunden werden kann, ist das Glycocoll in jenem nur äufserst schwer löslich, schmilzt erst bei 170° unter Zersetzung und verbindet sich mit Basen. Durch Abdampfen der bei der oben beschriebenen Bildung des Glycolamids bleibenden Mutterlauge, wie auch durch vielfaches Abdampfen mit Wasser einer Lösung von Glycolsäure in Ammoniak, kann *saures glycols. Ammoniak*, $C_4H_3(NH_4)O_6 + C_4H_4O_6$, erhalten werden, welches in feinen, concentrisch

(1) Der Monochloressigsäureäther läfst sich nach Heintz sehr leicht durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Monochloressigsäure und Fällen mit Wasser darstellen. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 398.

Constitution der Oxacetsäuren.

gruppirten Nadeln krystallisirt, die sich in Wasser und kochendem Alkohol leicht lösen, stark sauer reagiren (1) und nicht ohne Zersetzung bei 100 bis 110° getrocknet werden können. Wie das Glycolamid zu dem Glycocoll, so verhält sich der Glycolsäureäthyläther zur Aethoxacetsäure; beide sind vollkommen isomer und besitzen doch sehr verschiedene Eigenschaften. Bei den zweibasischen Säuren, welche wahre Aethersäuren zu bilden im Stande sind, kennen wir zwei solche isomere Substanzen nicht. Heintz giebt für beide Körper, mit Anwendung der von J. Wislicenus (2) aufgestellten Principien, verschiedene Formeln, für den Glycolsäureäther $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, für die Aethoxacetsäure $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Wäre die letztere eine einfache Aethersäure, so müfste ihre Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_5,\ H\end{matrix}\right\}O_4$ sein, d. h. das Aethyl würde ein Wasserstoffatom in der Glycolsäure vertreten, welches dem zweiten Wasserstoffatom gleichwerthig ist. Dies ist nicht der Fall. Darum und weil die Ungleichwerthigkeit jener beiden Wasserstoffatome sich darin ausspricht, dafs das durch Aethyl vertretene weit weniger leicht daraus ausgeschieden werden kann, als das andere, so meint Heintz, es müsse das Aethyl und so auch das Alkoholradical der anderen Oxacetsäuren als in dem näheren Radical (unvollkommenen Molecül nach Wislicenus) derselben enthalten angesehen werden, welches selbst aber aus dem zweiatomigen Radical Glycolyl besteht, das mit dem Alkoholradical in den einfachen Wassertypus eingetreten ist. Butlerow hat wie auch Wurtz gegen diese von Heintz gegebenen Auffassungen Einwendungen gemacht und besonders darauf hingewiesen, dafs das Studium der Ein-

(1) Das Glycolamid reagirt nach Dessaignes schwach sauer, Heintz fand es neutral. — (2) Vgl. in der im Jahresber. f. 1859, S. 267 angef. Abhandl.

Constitution der Oxacetsäuren.

wirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Oxacetsäuren geeignet sein möge, ihre wahre Natur zu ermitteln, indem durch jenes Reagens gewiſs das Alkoholradical aus den Oxacetsäuren wieder ausgeschieden werden würde. Heintz hat diesen Versuch noch nicht zu Ende geführt, es ist Ihm indessen gelungen, die genannte Ausscheidung auf andere Weise zu bewirken. Schon O. Siemens (1) beobachtete, daſs bei der Destillation der Amoxacetsäure ein kleiner Theil derselben zersetzt wird, wobei sich ein Aether bildet, dessen Zusammensetzung sicher auszumitteln nicht gelang. Eine ähnliche Erscheinung hat Heintz bei der Destillation der Aethoxacetsäure beobachtet. Er erhielt dabei ein farbloses Destillat, welches sich nach einiger Zeit trübte und einen weiſsen, pulverförmigen, vollkommen amorphen Körper absetzte, der durch Auswaschen gereinigt und näher untersucht sich als *Dioxymethylen* erwies, die Substanz, welche Butlerow (2) bei Einwirkung von Jodmethylen auf oxals. Silberoxyd erhielt und deren Formel $C_4H_4O_4$ ist. Bei Wiederholung dieses Versuches in der Weise, daſs die schwer flüchtige, unzersetzte Säure stets wieder in die Retorte zurückfloſs, bildete sich nur wenig Dioxymethylen, dagegen zeigte das Destillat zwei Schichten, von denen die eine der Aethyläther der Aethoxacetsäure, die andere die letztere Säure in etwas Wasser gelöst war, im Retortenrückstand fand sich Glycolsäure. Heintz giebt für diese Zersetzung die Gleichung :

$$2\left(\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2\right) = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

Es ist also hier, allerdings nur aus einem sehr geringen Quantum der Aethoxacetsäure, Aethyl ausgeschieden und Glycolsäure wieder gebildet worden. Dasselbe erreicht man vollständig nach der von Butlerow (3)

(1) Vgl. S. 451. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 476. — (3) Vgl. S. 379.

zuerst auf die Aethoxypropionsäure (Aethylmilchsäure) angewendeten Methode durch Erhitzen von in etwas Wasser gelöster Aethoxacetsäure mit Jodphosphor, wobei Jodäthyl und zugleich Essigsäure abdestilliren, während im Retortenrückstand noch Glycolsäure nachgewiesen werden kann. Es ergiebt sich aus den beschriebenen Versuchen, daſs wenn auch das Alkoholradical der Oxacetsäure wieder aus derselben ausgeschieden werden kann, dies nur unter weit energischeren Zersetzungseinflüssen, als die sind, welche das basische Wasserstoffatom der Glycolsäure auszuscheiden vermögen, geschieht, und es ist daher nach Heintz immer noch gerechtfertigt, jene Säuren nicht als Aethersäuren zu betrachten, sondern das Alkoholradical als in dem näheren Radical enthalten anzusehen, zumal sich nach der letzteren wohl, aber nach der ersteren Ansicht nicht erklären läſst, weshalb sich die beiden Wasserstoffatome in der Glycolsäure so sehr verschieden verhalten, weshalb die an die Stelle des einen tretenden Metalle und Radicale so leicht, die an die Stelle des anderen tretenden, so schwer wieder aus der entstandenen Verbindung ausgeschieden werden können.

Amoxacetsäure.

Ueber die früher von W. Heintz (1) beschriebene, durch Einwirkung der Natriumverbindung des Amylalkohols auf Monochloressigsäure entstehende *Amoxacetsäure* und einige ihrer Verbindungen hat O. Siemens (2) Untersuchungen veröffentlicht. Zur Darstellung der reinen Säure wurden 98,6 Grm. Natrium in Amylalkohol gelöst und, dem durch Erwärmen flüssig erhaltenen, Natriumamylat nach und nach eine Lösung von 190 Grm. Monochloressigsäure in etwas Amylalkohol zugesetzt; es wurde von dem entstandenen Chlornatrium abfiltrirt, der über-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 360. — (2) Ueber die Amoxacetsäure und einige ihrer Verbindungen (Inauguraldissertation), Göttingen 1861; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 144; Chem. Centr. 1862, 17.

Amoxacetsäure.

schüssige Amylalkohol möglichst abdestillirt, der Rückstand in der Retorte in Wasser gelöst, der ungelöste Amylalkohol abgetrennt und zur Entfernung der letzten Reste desselben im Wasserbade zur Trockene gebracht. Das erhaltene feste Salz wurde alsdann durch überschüssige Salzsäure zersetzt, die sich nach dem Verdünnen mit etwas Wasser auf der Oberfläche abscheidende Amoxacetsäure abgehebert, die rückbleibende Flüssigkeit mehrmals mit Aether geschüttelt, und die nach dem Verdunsten der abgenommenen ätherischen Lösungen noch bleibende Säure mit der Hauptmasse vereinigt. Diese wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen, wobei bis 135° nur Aether, Wasser und Amylalkohol nebst Spuren übergerissener Amoxacetsäure übergingen, während das von 135 bis 260° Uebergehende die Hauptmasse der Säure enthielt (1). Die durch erneutes Fractioniren dieser Portion bei 236° und von 238 bis 244° erhaltenen Destillate ergaben bei den Analysen mit der Formel der Amoxacetsäure genügend übereinstimmende Zahlen, aber der eigenthümlich ätherische Geruch dieser Flüssigkeiten, welchen die nicht destillirte Säure nicht besafs, liefs Siemens die Bildung einer kleinen Menge eines Aethers vermuthen. Die Destillate wurden daher mit kohlens. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, wobei sich eine angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit auf der Oberfläche der wässerigen Lösung abschied, nach deren Trennung die wässerige Lösung zur Trockene gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, das nach dem Erkalten der Lösung erhaltene amoxacets. Natron durch mehrmaliges

(1) Aus den, bei den verschiedenen Destillationen rückbleibenden, dunkelbraunen Resten kann die unzersetzte Amoxacetsäure abgeschieden werden, durch Sättigen jener mit weingeistiger Natronlösung, Behandlung der Lösung mit Kohlensäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen kohlens. Natron, Entfärben des Filtrats mit Thierkohle, Eindampfen desselben zur Krystallisation und Zersetzen des, durch Umkrystallisiren gereinigten, amoxacets. Natrons durch Salzsäure.

Amoxacetsäure.

Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, dann durch reine Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Amoxacetsäure einer zweimaligen Destillation unterworfen wurde. Es ging eine farblose, lichtbrechende, bei 235° siedende Flüssigkeit über, deren Analyse der Formel $C_{14}H_{14}O_6$ entsprechende Zahlen lieferte. Die so erhaltene nicht sehr dünnflüssige reine Säure hat ein spec. Gew. von 1,003, ist in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, aber nur wenig in Wasser löslich. Sie verbrennt beim Erhitzen mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Entwickelung eines stechenden Geruchs. Da die nicht destillirte, aus dem reinen Natronsalz unter gewissen Umständen abgeschiedene Säure nicht ätherisch riecht, während die destillirte reine Säure stets diesen Geruch (1) zeigt, so ergiebt sich hieraus, dafs die Amoxacetsäure nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig ist. — Bei viertägiger Digestion einer mit absolutem Alkohol verdünnten Mischung von amoxacets. Natron und Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade, darauf folgender Trennung des abgeschiedenen Jodnatriums von der rothen Flüssigkeit, Behandeln der letzteren mit Quecksilber, behufs der Abscheidung des überschüssigen Jods, und nun vorgenommener fractionirter Destillation der entfärbten Flüssigkeit, erhielt Siemens bei 210 bis 215° eine farblose, ätherisch riechende bewegliche Flüssigkeit, welche nach dem Neutralisiren mit wässerigem kohlens. Natron (zur Entfernung freier Amoxacetsäure) einen neutralen Aether lieferte, der nach dem Entwässern und erneutem fractionirtem Destilliren bei etwa 212° ein Product ergab, dessen Analyse zu Zahlen führte, welche den für

(1) Die Versuche, welche Siemens bezüglich des hierbei entstehenden Aethers ausgeführt hat, führen Ihn zu dem Schlufs, dafs sich bei den Destillationen der Amoxacetsäure zunächst Glycolsäure und Amoxacetsäure-Amyläther bildet, nach der Gleichung $2(C_{14}H_{14}O_6) = C_4H_4O_6 + C_{24}H_{24}O_6$, welcher letztere aber selbst nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig ist.

Amoxacetsäure.

die Formel des *Amoxacetsäure-Aethyläthers* $C_{18}H_{18}O_6$ berechneten ziemlich nahe kommen. Bei der Zersetzung des erhaltenen Aethers durch weingeistiges Kali trat der Geruch nach Amylalkohol nicht auf, woraus sich nach Siemens ergiebt, dafs dieser Aether als der Aethyläther einer besonderen Säure, der Amoxacetsäure, und nicht als der Aethyl-Amyläther der Glycolsäure betrachtet werden mufs. Die in ähnlicher Weise versuchte Darstellung des *Aethoxacetsäure-Amyläthers* lieferte eine bei 180 bis 190° siedende Flüssigkeit, welche, obwohl sie nicht ganz frei von Jodamyl erhalten war, dennoch als der gewünschte Aether erkannt wurde, da bei der Zersetzung derselben durch weingeistiges Kali der penetrante Geruch des Amylalkohols deutlich auftrat. Der Aethoxacetsäure-Amyläther bildet eine wasserhelle, ziemlich schwer bewegliche, im Wasser langsam zu Boden sinkende Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch, die sich in Aether und Alkohol in jedem Verhältnisse löst. Der Amoxacetsäure-Aethyläther unterscheidet sich davon durch den Geruch und Siedepunkt, und aufserdem, wie schon bemerkt, dadurch, dafs bei seiner Zersetzung durch weingeistiges Kali der Geruch nach Amylalkohol nicht erscheint, der bei der gleichen Zersetzung des Aethoxacetsäure-Amyläthers sofort merklich wird. Diese Thatsachen sprechen nach Siemens für die Ansicht von Heintz, wonach diese Säuren nicht als Aethersäuren der Glycolsäure betrachtet werden dürfen. Wenn man auch annehmen könne, dafs defshalb, weil die Aethoxacetsäure und die Amoxacetsäure durch Kochen mit weingeistigem Kali nicht zersetzt werden, beim Kochen jener beiden Aether mit demselben Agens nur die Hälfte der Alkoholradicale ausgeschieden werde, so sei doch nicht einzusehen, wefshalb, wenn die beiden Atome Alkoholradical in denselben gleichwerthig wären, bei jenem Zersetzungsprocefs nicht in beiden Fällen dasselbe Radical in Form des Alkohols ausgeschieden werde.

Amoxacetsäure.

Siemens hat auch verschiedene Salze der Amoxacetsäure dargestellt. Das *amoxacets. Kali*, KO, $C_{14}H_{13}O_5 + 2HO$, wird erhalten durch Neutralisiren der Säure mit weingeistiger Kalilösung, Entfernung des Kaliüberschusses durch Kohlensäure, Filtriren, Eindampfen und Krystallisiren der Masse aus wenig Alkohol. Das Salz krystallisirt nur schwer in Form langer, schief rhombischer Prismen mit Endflächen, die unter sehr stumpfen Winkeln gegen die Längenaxe geneigt sind; bei — 10 bis — 15° krystallisirt es dem Natronsalz ähnlich, in farblosen, dünnen, beinahe rechtwinkeligen Tafeln. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird aus letzterem durch Aether krystallinisch gefällt. Es verliert bei 120° ohne zu schmelzen sein Krystallwasser und schmilzt ohne Zersetzung bei 200-210°. An der Luft zerfliefst es mit der Zeit. Das *Natronsalz*, NaO, $C_{14}H_{13}O_5 + 4HO$, krystallisirt aus Alkohol ziemlich leicht in farblosen, dünnen, rechtwinkeligen Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind, ihr Krystallwasser ohne zu zerfliefsen abgeben, und unzersetzt zwischen 190 und 200° schmelzen. An der Luft verwittern die Krystalle mit der Zeit, ohne zu zerfliefsen. Das *Kupfersalz*, CuO, $C_{14}H_{13}O_5$, wurde erhalten durch Umkrystallisiren des, durch Mischen der Lösungen äquivalenter Mengen von amoxacets. Natron und schwefels. Kupferoxyd entstehenden, krystallinischen Niederschlags. Es bildet kleine, blaugrüne Krystalle, die unter dem Microscop als gerade Prismen mit abgestumpften Endflächen erscheinen, sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und nicht in Aether lösen. Das Salz schmilzt bei etwa 110° mit grüner Farbe unter allmähliger Zersetzung. Durch Mischen äquivalenter Mengen von amoxacets. Natron und salpeters. Quecksilberoxydul wurde das *Quecksilbersalz*, Hg_2O, $C_{14}H_{13}O_5$, erhalten in Form eines weifsen Pulvers, welches bei 170° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter und in Aether nicht löslich ist. Beim Mischen einer heifsen Lösung von amoxacets. Kali mit

salpeters. Silberoxyd entsteht sofort ein weifser, rasch hellroth werdender, käsiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Lösen in viel kochendem Wasser, beim Erkalten das *Silbersalz,* AgO, $C_{14}H_{13}O_5$, in feinen rosarothen Nadeln liefert, die sich ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und nicht in Aether lösen. In ganz reinem Zustande ist das Salz weifs, zersetzt sich aber rasch an der Luft; bei 110° schmilzt es unter Zersetzung.

Buttersäure. Chevrèul (1) theilt mit, dafs nach Beobachtungen von Ihm und von Cloëz die nach Buttersäure riechenden Früchte von *Gingko biloba* eine ziemliche Menge dieser Säure, neben ihren flüchtigen Verwandten, enthalte.

C. Friedel und V. Machuca (2) halten es für wahrscheinlich, dafs die Butylmilchsäure identisch mit Städeler's Acetonsäure (3) sei; die aus Brombuttersäure entstehende Säure ist dagegen nach Ihnen nicht Butylmilchsäure (oder Acetonsäure), sondern eine isomere Säure, welche *Oxybuttersäure* genannt wird, da sie sich von der Buttersäure durch Oxydation ableite, wie die Oxybenzoësäure von der Benzoësäure. Friedel und Machuca erhielten bei einem Versuch, Chlorbuttersäure durch mehrtägiges Einleiten von Chlor in siedende Buttersäure darzustellen, nur wenig einer bei 210-220° siedenden Säure (von 21,4 pC. Chlorgehalt). Die Brombuttersäure $C_8H_7BrO_4$ bildet sich dagegen leicht und in beträchtlicher Menge bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Aeq. Buttersäure mit 2 Aeq. Brom auf 130°, als zwischen 212 und 217° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen der Röhre auf 210° entstand eine schwarze, fast nur aus Kohle und Bernsteinsäure bestehende Masse. Auch bei 160-170° findet schon Bildung von Bernsteinsäure statt. Die durch Silberoxyd aus der Brombuttersäure dargestellte

(1) Compt. rend. LIII, 1225. — (2) Compt. rend LII, 1027; Rép. chim. pure III, 266; Ann. Ch. Pharm. CXX, 279; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 367; Chem. Centr. 1861, 671; J. pr. Chem. LXXXIV, 187. — (3) Jahresber. f. 1858, 400.

Säure lieferte ein Zinksalz von der Zusammensetzung des butylmilchs. Zinks, $C_8H_7ZnO_6$, aber dieses Salz krystallisirte in strahligen Warzen und nicht wie letzteres in perlmutterglänzenden Blättchen. Die aus dem Zinksalz abgeschiedene Säure bildet beim Verdunsten einen Syrup, welcher nur über Schwefelsäure oder im leeren Raume, und zwar in zerfliefslichen Rosetten, nicht in luftbeständigen Prismen krystallisirt.

Buttersäure.

A. Borodine (1) erhielt die Monobrombuttersäure nach dem von Ihm für die Monobromvaleriansäure (S. 462) beschriebenen Verfahren als farbloses, bei der Destillation sich zersetzendes Oel.

Nach Versuchen von Gorup-Besanez und Th. Klincksieck (2) verwandelt sich reine Buttersäure beim mehrstündigem Erhitzen mit 2 Aeq. Brom in zugeschmolzener Röhre auf 150° (unter gleichzeitiger Bildung eines nach Senföl riechenden Körpers) in Monobrombuttersäure, welche indessen nicht rein erhalten werden kann, da sie bei der Destillation unter Entwickelung von Bromwasserstoff zerfällt. Das monobrombutters. Aethyl, $C_8H_6Br(C_4H_5)O_4$, erhält man dagegen leicht durch Sättigen des in dem vierfachen Vol. Alkohol gelösten Röhreninhalts mit salzs. Gas und Vermischen mit Wasser. Der abgeschiedene Aether wird, nach dem Waschen mit kohlens. Natron und Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium, wiederholt destillirt und der von 175 bis 185° übergehende Antheil für sich aufgefangen. Er ist eine farblose, angenehm riechende, schwere ölige Flüssigkeit, welche beim Sieden mit ätzenden Alkalien nur unvollständig zersetzt wird; beim Erhitzen mit frischgefälltem Bleioxydhydrat erhält man indessen, neben Alkohol, monobrombutters. Bleioxyd, aus dem die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann.

(1) In der S. 462 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 248; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 366; Rép. chim. pure III, 491.

Buttersäure. Die Lösung derselben zersetzt sich aber beim Verdunsten, selbst über Schwefelsäure im leeren Raum. — Mit Valeriansäure erhält man in derselben Weise einen bei der Destillation (bei 180°) sich zersetzenden Aether, welcher wahrscheinlich monobromvalerians. Aethyl ist.

Al. Naumann (1) erhielt in ähnlicher Weise wie Gorup-Besanez, Klincksieck und Schneider (vgl. unten) die Monobrombuttersäure als gelbe, zähe, erst gegen 200° unter Entwickelung von Bromwasserstoff zersetzbare Flüssigkeit. Sie ist nach Ihm schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Aether. Die mit Natronlauge übersättigte Säure lieferte durch Verdampfen, längeres Erhitzen des alkalischen Rückstands im Wasserbad, Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Schütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren, einen sauren gelbbraunen Syrup, aus welchem durch Behandeln mit kohlens. Zinkoxyd weifse Krystallblättchen von butylmilchs. Zinkoxyd, $C_8H_7ZnO_6 + H_2O_2$, erhalten wurden; die mittelst Schwefelwasserstoff aus diesem (in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslichen, in Alkohol kaum, in Aether gar nicht löslichen) Zinksalz abgeschiedene Säure war ein gelblicher, über Schwefelsäure zu einer weifsen Masse erstarrender Syrup. Die Säure ist äufserst leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich, beim vorsichtigen Erhitzen als krystallinisches Sublimat (wahrscheinlich das Anhydrid oder eine dem Lactid entsprechende Verbindung) vollständig flüchtig.

Nach R. Schneider (2) bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf Buttersäure, je nach dem Verhält-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 115; im Ausz. Rép. chim. pure III, 490; J. pr. Chem. LXXXV, 188. — (2) Pogg. Ann. CXIII, 169; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1861, 501; Ann. Ch. Pharm. CXX, 279; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 421; Chem. Centr. 1861, 573; Rép. chim. pure IV, 71; Instit. 1862, 54; J. pr. Chem. LXXXIV, 465.

Buttersäure.

nifs beider und je nach der Temperatur, verschiedene Substitutionsproducte. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das mit Buttersäure in jedem Verhältnisse sich mischende Brom durchaus nicht ein. Erhitzt man 1 Aeq. Buttersäure mit 2 Aeq. Brom (am besten 2 Vol. der ersteren auf 1 Vol. des letzteren) in zugeschmolzenen Röhren 3 bis 4 Stunden auf 140 bis 150°, so erhält man eine dunkel weingelbe Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus Monobrombuttersäure besteht. Dieselbe wird vor dem Oeffnen der Röhre stark erkältet, nach dem Oeffnen kurze Zeit auf 100° erwärmt und dann zur Entfernung des letzten Restes von Bromwasserstoff wiederholt mit wenig Wasser behandelt, bis in diesem kein Bromwasserstoff mehr nachgewiesen werden kann. Die so gewonnene Säure enthält etwa 20 pC. Wasser; sie kann nicht durch fractionirte Destillation entwässert werden. Neutrales scharf getrocknetes Chlorcalcium entzieht ihr nach und nach den ganzen Wassergehalt, indem wie es scheint zuerst das Hydrat $C_8H_7BrO_4 + H_2O_2$, dann die wasserfreie Säure $C_8H_7BrO_4$ entsteht. Letztere ist schwach gelblich, ölartig, nach Buttersäure und Brom riechend. Sie wird bei — 15° nicht fest und hat das spec. Gew. 1,54 bei 15°. Sie löst sich in 14 bis 15 Th. Wasser und wird durch Chlorcalcium aus dieser Lösung wieder abgeschieden; mit Alkohol, Holzgeist und Aether mischt sie sich in jedem Verhältnifs. Bei 180° kommt sie ins Sieden und zersetzt sich dann bei steigender Temperatur unter Bräunung. Aus der Lösung in Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) und in concentrirter Schwefelsäure wird die Säure durch Wasser wieder unverändert gefällt; beim Erhitzen mit Schwefelsäure findet Zersetzung statt. Mit Zink entsteht Bromzink und Buttersäure. Die Salze der Monobrombuttersäure sind meist in Wasser und auch in Alkohol löslich und schwierig krystallisirbar. Mit Ammoniak gekocht liefert die Säure neben Bromammonium eine Säure, die Amidobuttersäure (vgl. S. 459). Das mit Bleizucker aus dem Kalisalz ausgefällte Bleisalz, $C_8H_6PbBrO_4$,

Buttersäure. ist ein weißer, pflasterartiger Niederschlag, der in Alkohol ziemlich löslich ist. Ein zweites pulveriges und krystallinisches Bleisalz, $C_8H_6PbBrO_4 + 2\,PbO$, erhält man durch Verdampfen der von dem neutralen Salz abfiltrirten Flüssigkeit, oder durch Fällung des Kalisalzes mit Bleiessig. Das Silbersalz, $C_8H_6AgBrO_4$, ist ein weißer krystallinischer, am Licht dunkel werdender Niederschlag, der mit siedendem Wasser unter Bildung von Bromsilber und (wahrscheinlich) von Butylactinsäure zerfällt. Monobrombutters. Aethyl, $C_8H_6(C_4H_5)BrO_4$, erhält man bei mehrstündigem Erwärmen eines Gemisches von 4 Th. der Säure mit 2 bis 3 Th. Weingeist und 1 bis $1^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure auf 80° und Ausfällen mit Wasser. Der Aether siedet bei etwa 185° und zersetzt sich theilweise, selbst bei der Rectification im Kohlensäurestrom. Das spec. Gew. ist 1,33 bei 15°. — Erhitzt man ein Gemenge von 1 Aeq. (2,5 Vol.) Buttersäure und 4 Aeq. (3 Vol.) Brom (oder von 1 Aeq. Monobrombuttersäure mit 2 Aeq. Brom) 6 bis 8 Stunden in starken zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 160°, so entsteht *Dibrombuttersäure*, $C_8H_6Br_2O_4$, welche in ähnlicher Weise wie die Monobrombuttersäure rein erhalten wird. Sie ist ein hellgelbes, eigenthümlich aromatisch riechendes Oel von 1,97 spec. Gew., löslich in etwa 30 Th. Wasser und erst bei — 15° butterartig werdend. Beim Erhitzen wird sie schon vor dem Eintreten des Siedens zersetzt; mit Zink und verdünnter Schwefelsäure wird Buttersäure regenerirt. Die Salze verhalten sich ähnlich wie die der Monobrombuttersäure. Die von Cahours (1) durch Einwirkung von Brom auf citracons. Kali erhaltene Bromotriconsäure ist, obwohl in manchen Eigenschaften der Dibrombuttersäure ähnlich, doch nicht mit letzterer identisch, sondern nur isomer. Bei 24stündigem Erhitzen von 1 Aeq. Dibrombuttersäure

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 508.

Buttersäure.

mit 4 Aeq. Brom auf 150 bis 180° bildet sich ein hellbraunes dickflüssiges Liquidum, aus welchem sich allmälig in Aether leicht lösliche nadelförmige Krystalle, wahrscheinlich Tetrabrombuttersäure, ausscheiden.

Ueber die S. 457 erwähnte *Amidobuttersäure* hat R. Schneider (1) ausführlichere Mittheilungen gemacht. Zur Darstellung derselben wird Monobrombuttersäure mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit längere Zeit erhitzt, die Flüssigkeit zur Entfernung des freien Ammoniaks abgedampft und der Rückstand mit Wasser und überschüssigem Bleioxyd so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit wird das Blei durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbad zur Trockne verdunstet. Die rückbleibende Amidobuttersäure wird durch Waschen mit Aether, worin sie ganz unlöslich ist, und mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem starkem Alkohol völlig rein erhalten. Die Analysen führten zu der empirischen Formel $C_8H_9NO_4$; die rationelle Formel der Verbindung ist nach Schneider $\left.\begin{matrix}C_8H_6(NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, oder richtiger $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2O_2''\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}C_4O_6''\\H\end{matrix}\right\}O_2$, welcher letzteren Formel die nach Analogie des Wortes Butalanin gebildete Bezeichnung *Propalanin* entspricht. Die Amidobuttersäure krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in unter dem Mikroscop durchsichtigen kleinen Blättchen und Nadeln, welche letzteren gewöhnlich sternförmig, oder auch garbenförmig gruppirt sind. Dieselben liefern getrocknet ein blendend weifses, atlasglänzendes, fettig anzufühlendes Pulver; sie sind geruchlos, schmecken süfs und sind auf Pflanzenpigmente

(1) Pogg. Ann. CXIV, 627; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1861, 1078; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 70; J. pr. Chem. LXXXV, 289; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 264; Chem. Centr. 1862, 189; Rép. chim. pure IV, 194.

Buttersäure. ohne Wirkung. 1 Th. Amidobuttersäure löst sich in etwa 3,5 Th. Wasser von mittlerer Temperatur; in kaltem Alkohol ist sie sehr schwer löslich, selbst von siedendem wird nur wenig (1 Th. von etwa 550 Th.) aufgenommen; in Aether ist sie ganz unlöslich. — Mit Kali in der Kälte behandelt, giebt sie kein Ammoniak, dagegen reichlich beim Schmelzen damit. Vorsichtig im Röhrchen erhitzt, schmilzt die Säure und sublimirt theilweise unverändert in kleinen nadelförmigen Krystallen; bei starkem und schnellem Erhitzen bräunt sie sich und verkohlt endlich unter Ausstofsung alkalisch reagirender, lauchartig riechender Dämpfe. Die Amidobuttersäure verbindet sich nach Art anderer Glieder der Alaninreihe, sowohl mit Basen als mit Säuren. Die *salzs. Verbindung*, $C_8H_9NO_4$, HCl, wird erhalten durch Lösen der Amidobuttersäure in überschüssiger verdünnter Salzsäure und Abdampfen der Lösung bis zur Bildung einer Salzhaut. Beim Erkalten bilden sich leicht lösliche, spiefsige, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Durch freiwilliges Verdunsten der salpeters. Lösung über Chlorcalcium und Aetzkalk erhält man die *salpeters. Verbindung*, $C_8H_9NO_4$, HO, NO_5, in farrenkrautartig verwachsenen, seidenglänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und deren wässerige Lösung Lackmus röthet. Die Lösung von 1 Aeq. Amidobuttersäure in 1 Aeq. Schwefelsäure (verdünnt) trocknet zu einer zähen Masse ein; wendet man dagegen auf 1 Aeq. der Säure 2 Aeq. Schwefelsäure an, so erhält man beim Abdampfen der Lösung in Wasser leicht lösliche, farblose, concentrisch gruppirte Nadeln der *schwefels. Verbindung*, welcher Schneider die Formel $2(C_8H_9NO_4)S_2H_2O_8$ beilegt. — Beim anhaltenden Kochen einer wässerigen Lösung von Amidobuttersäure mit überschüssigem Bleioxyd, Filtriren und Abdampfen der Lösung erhält man ein weifses krystallinisches Pulver, das sich nur schwierig in Wasser löst und sehr nahe nach der Formel $C_8H_8PbNO_4 + HO, PbO$ zusammengesetzt ist. Die *Silberverbindung*, $C_8H_8AgNO_4$, erhält man

Buttersäure.

durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd, Filtriren und Abdampfen über Schwefelsäure in kleinen, zu kugeligen Massen vereinigten Säulen, die am Licht sich schnell dunkel färben und sich bei 100° zersetzen. — Schneider vermuthet, dafs die Amidobuttersäure als ein Begleiter des Leucins im thierischen Organismus enthalten sein möge.

Nach C. Friedel und V. Machuca (1) läfst sich die Dibrombuttersäure fast rein erhalten, wenn man das Product der Einwirkung von Brom auf Monobrombuttersäure im leeren Raum destillirt. Letztere Säure siedet unter einem Druck von etwa 3mm Quecksilberhöhe bei 110° und läfst sich so farblos erhalten (bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck, bei 217°, wird sie stets etwas zersetzt); die Dibrombuttersäure siedet unter gleichem Druck gegen 150°; sie bildet eine gelbliche, zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Erhitzen von Monobrombuttersäure mit alkoholischem Ammoniak erhielten die Verfasser den dem Glycocoll homologen Körper $C_8H_9NO_4$, dessen Eigenschaften, aufser einer schwach sauren Reaction, welche Sie fanden, Sie mit denen der von Schneider (vgl. S. 459) beschriebenen Amidobuttersäure (Propalanin) übereinstimmend angeben. Die Bleiverbindung dieses Körpers krystallisirt nach Friedel und Machuca in feinen Nadeln und wird schon durch die Kohlensäure der Luft allmählig zersetzt. — Die durch Einwirkung von Brom auf Monobrompropionsäure dargestellte *Dibrompropionsäure* ist nach Friedel und Machuca weifs, krystallinisch, löslich in Wasser, schmilzt bei 65° und destillirt unter schwacher Zersetzung gegen 227°. Sie scheint auf Ammoniak schwieriger einzuwirken, als die Monobrombuttersäure. Dibrombuttersäure und Dibrompropionsäure wirken bei Gegenwart

(1) Bull. soc. chim. 1861, 116; Compt. rend. LIV, 220; Instit. 1862, 34; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 70; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 147; Chem. Centr. 1862, 807.

von Wasser leicht auf Silberoxyd ein; die vom Bromsilber getrennten sauren Flüssigkeiten liefern, nach ihrer Befreiung von überschüssigem Silber durch Schwefelwasserstoff, beim Neutralisiren mit Kalk, durch Alkohol fällbare Salze, welche vermuthlich aus dioxybutters. und glycerins. Kalk bestehen.

Bei der Behandlung von Buttersäure mit Chlor im Sonnenlicht entsteht nach Al. Naumann (1) anfangs vorzugsweise *Dichlorbuttersäure*, $C_8H_6Cl_2O_4$ (gef. 42,5-43,5 pC., ber. 45,2 pC. Chlor), welche nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Unterstützt man die Einwirkung des Chlors durch Erhitzen der Buttersäure zuerst im Wasserbade, später bis nahe zum Siedepunkt der Säure, so bildet sich im Retortenhals ein weifses Sublimat, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung nach dem Umkrystallisiren aus Aether mit denen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs, C_4Cl_6, vollkommen übereinstimmen.

Valeriansäure.

A. Borodine (2) hat die Monobromvaleriansäure auf dem von Peligot für die Brombenzoësäure angegebenen Wege dargestellt. In eine mit eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche, welche valerians. Silberoxyd enthält, bringt man in einem offenen Gefäfs durch Schütteln mit Schwefelsäure vollkommen entwässertes Brom. Nach vollendeter Umsetzung (wenn die Flasche mit röthlichen Dämpfen gefüllt erscheint) behandelt man die Masse mit Aether und schüttelt die Lösung zur Entfernung des freien Broms mit Quecksilber. Die nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Säure wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in kohlens. Natron gelöst und durch Salzsäure ausgefällt, indem man die zuerst und zuletzt sich abscheidenden Antheile, als die unreineren, beseitigt. Die Monobromvale-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 120 (vgl. in der S. 456 angef. Abhandl.); Rép. chim. pure III, 477. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 252; J. pharm. [3] XXXIX, 306; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 121; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 5.

riansäure ist ein farbloses, schweres Oel von stechendem Geruch, in Wasser nur wenig löslich und nicht unzersetzt destillirbar. Sie zersetzt valerians. Salze und bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche, unkrystallirbare Salze, welche beim Verdampfen in Brommetall, Valeriansäure und wahrscheinlich in eine der Glycolsäure homologe Säure zerfallen. Das Silbersalz ist ein weifser, leicht veränderlicher Niederschlag. — Die Monobrombuttersäure erhielt Borodine auf demselben Wege (vergl. S. 455).

L. Olewinsky (1) hat die Einwirkung von Chloracetyl auf die Natriumverbindung des Amylaldehyds untersucht, in der Absicht, die Beziehungen zwischen den Aldehyden der Aethylreihe und den damit isomeren Alkoholen der Allylreihe aufzuhellen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich Chloracetyl mit der Natriumverbindung des Amylaldehyds (und auch des Aethylaldehyds) unter Bildung von Chlornatrium um. Die hierbei aus der Amylverbindung gleichzeitig entstehende Flüssigkeit siedet zwischen 130 und 215°, der gröfsere Theil geht bei 175 bis 180° als farbloses, sich etwas bräunendes Liquidum über, welches ätherartig riecht, aromatisch bitter schmeckt, in Alkohol aber nicht in Wasser sich löst und das spec. Gew. 0,8804 bei 15°,5 hat. Die Analyse entspricht der Formel $C_{14}H_{12}O_4$. Olewinsky deutet an, dafs man diese Verbindung als ein gemischtes Säureradical, $C_4H_3O_2$, $C_{10}H_9O_2$, als Acetyl-Valeryl, sowie als den Essigsäureäther des Angelicaalkohols, $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{10}H_9\end{matrix}\right\}O_2$, betrachten könne.

Oenanthsäure.

A. Fischer (2) hat, wie schon im Jahresbericht für 1860, S. 321 vorläufig mitgetheilt ist, das Weinfuselöl (Oenanthäther) untersucht, welches in Hambach in der

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 360. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 307; im Ausz. J. pharm. [3] XXXIX, 463; J. pr. Chem. LXXXIV, 460.

Rheinpfalz fabrikmäfsig bereitet wird. Das rohe, von Kupferoxyd grün gefärbte, betäubend riechende Oel siedet zwischen 220 und 312° und läfst hierbei einen zu festem Fett erstarrenden Rückstand. In dem durch Zersetzung des rohen Oenanthäthers mittelst Barythydrat erhaltenen Gemisch von fetten Säuren fand Fischer *Caprinsäure*, $C_{20}H_{20}O_4$, bei 29°,5 schmelzend, bei 28° erstarrend und bei 264° siedend, und *Caprylsäure*, $C_{16}H_{16}O_4$, bei 13° schmelzend und bei 9° erstarrend. Beide wurden durch die Analyse der freien Säure und des Barytsalzes, die in vorwaltender Menge vorhandene Caprinsäure auch durch Analyse des Kalksalzes und des Aethyläthers identificirt. Der nicht untersuchte Rückstand der Destillation des rohen Aethers scheint noch eine Säure von höherem Moleculargewicht zu enthalten, und ebenso ist die Anwesenheit einer kleinen Menge von Buttersäure in der Mutterlauge der Barytsalze von Fischer angedeutet.

Harnsäure.

Baumgarten (1) hat beobachtet, dafs eine heifs gesättigte Lösung von Harnsäure in sehr verdünnter Natronlauge nach dem Erkalten auf Zusatz von wässerigem phosphors., zweifach-kohlens., essigs., salpeters. und schwefels. Natron oder von Chlornatrium einen weifsen Niederschlag von saurem harns. Natron giebt, welcher unter dem Mikroscop als den Fetttröpfchen ähnliche, stark lichtbrechende farblose Kugeln erscheint. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser verlieren die Kugeln, sowie die letzten Salztheilchen entfernt sind, mit ihrer Durchsichtigkeit die regelmäfsige Kugelform und verwandeln sich in Krystallnadeln von der gewöhnlichen Form. Beim Stehen in einer Lösung des zugesetzten Natronsalzes behalten die Kugeln ihre Form, erst bei Berührung mit reinem Wasser werden sie krystallinisch. Die Analyse ergab für beide Formen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 106; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 445; Chem. Centr. 1861, 271.

des lufttrockenen Salzes die Formel NaO, HO, $C_{10}H_2N_4O_4$ + 3 HO; bei 130° verliert das Salz 1 Aeq. Wasser.

Hydantoïn.

Das der Parabansäure-Gruppe angehörende leicht krystallisirbare Hydantoïn entsteht, nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Baeyer (1), aus Allantoïn durch Reduction mittelst Jodwasserstoff: $C_8H_6N_4O_6 + 2 HJ = C_2H_4N_2O_2 + C_6H_4N_2O_4 + J_2$. Diese Reaction unterscheidet sich von der Bildung des Alloxans aus Pseudoharnsäure (2): $C_{10}H_6N_4O_8 + O_2 = C_2N_2H_4O_2 + C_8N_2H_2O_8$, darin, dafs in dem ersteren Fall der Harnstoff unter Hinzutreten von H_2, im letzteren unter Hinzutreten von O_2 entsteht. Das hiernach dem Alloxan entsprechende Hydantoïn bildet wie dieses mit Wasser die der Alloxansäure entsprechende Hydantoïnsäure; wie das durch Oxydation entstandene Alloxan, $C_8H_2N_2O_8$, durch Aufnahme von H_2 in Dialursäure, $C_8H_4N_2O_8$, übergeht, so oxydirt sich das durch Reduction entstandene Hydantoïn, $C_6H_4N_2O_4$, durch Aufnahme von O_2 zu Allantursäure, $C_6H_4N_2O_6$. Baeyer hebt weiter hervor, dafs das Hydantoïn, als complicirteres Amid der Ameisensäure : $C_6H_4N_2O_4 + 4 H_2O_2 = 3 C_2H_2O_4 + 2 NH_3$, mit der Blausäure das dem Harnstoff gegenüber stehende Endglied der Reihe der Harnsäurekörper bilde, zwischen welchem und dem Harnstoff also alle anderen Glieder der Harnsäuregruppe liegen. — Für die von Schlieper beobachtete Zersetzung der Alloxansäure bei 100° in Kohlensäure, Difluan, Leucotursäure und einen dritten Körper (Hydantoïn) nimmt Baeyer (3) an, dafs nach der Gleichung $C_8H_4N_2O_{10} = C_2O_4 + C_6H_2N_2O_6 + H_2$ Reductionsproducte der Parabansäure entstehen müfsten, als welche die Leucotursäure, die Allantursäure (woraus das Difluan wahrscheinlich bestehe) und das Hydantoïn

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 178; Chem. Centr. 1861, 432; J. pr. Chem. LXXXIV, 119; Rép. chim. pure III, 406. — (2) Jahresber. f. 1860, 327. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 126; Ann. chim. phys. [3] LXIII, 468; Rép. chim. pure IV, 22.

zu betrachten seien. Letzteres bilde sich, neben wenig Allantursäure, beim Erhitzen von Alloxansäure mit Jodwasserstoff, entsprechend der Gleichung : $C_8H_4N_2O_{10} + 2HJ = C_2O_4 + C_6H_4N_2O_4 + H_2O_2 + J_2$. Die Beziehungen der Alloxanreihe zu zwei neuen Gruppen drückt Baeyer durch nachstehende Zusammenstellung aus, in welcher die (mit der Leucotursäure verwandte) Allitursäure als ein Alloxantin betrachtet wird :

I.	II.	III.
$C_8H_2N_2O_8$ Alloxan	$C_6H_2N_2O_6$ Parabansäure	$C_6H_2N_2O_4$?
$\begin{cases} C_8H_2N_2O_8 \\ C_8H_4N_2O_8 \end{cases}$ Alloxantin	$\begin{cases} C_6H_2N_2O_6 \\ C_6H_4N_2O_6 \end{cases}$ Leucotursäure	$\begin{cases} C_6H_2N_2O_4 \\ C_6H_4N_2O_4 \end{cases}$ Allitursäure
$C_8H_4N_2O_8$ Dialursäure	$C_6H_4N_2O_6$ Allantursäure	$C_6H_4N_2O_4$ Hydantoïn.

Die Gruppe des Hydantoïns, in welcher das Alloxan noch fehlt, entsteht aus der Alloxanreihe durch Austritt von Kohlensäure, wie die Parabanreihe durch Austritt von Kohlenoxyd. Die von Schlieper durch Behandeln von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Hydurilsäure, $C_{12}H_5N_3O_{12}$, bildet sich auch nach Baeyer als Ammoniaksalz und unter Entweichen von Kohlensäure beim Erhitzen von Dialursäure in Glycerin auf 150°. Sie färbt sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelgrün.

Oxalursäure. P. Waage (1) hat einige Salze der Oxalursäure untersucht. *Oxalurs. Natron*, $C_6H_3NaN_2O_8$, scheidet sich als krystallinisches Pulver aus beim Vermischen einer verdünnten lauwarmen Lösung von kohlens. Natron mit einer mit wenig Blausäure versetzten Alloxanlösung. Aus dem Filtrat setzen sich warzenförmige Krystalle desselben Salzes ab. Es ist viel schwerer löslich in Wasser als das Kalisalz. *Oxalurs. Kalk*, $C_6H_3CaN_2O_8 + 2HO$, krystallisirt beim Vermischen einer warmen Lösung von oxalurs.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 301; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 690; J. pr. Chem. LXXXIV, 379.

Kali mit Chlorcalcium in farblosen Nadeln, welche sich in 483 Th. Wasser von 15° und in 20 Th. siedendem Wasser lösen. *Oxalurs. Baryt*, $C_6H_8BaN_2O_8 + 2 HO$, wird dem Kalksalz ähnlich erhalten und bildet lange, oft kreuzweise durchwachsene Nadeln. Der Wassergehalt entweicht erst bei 130°. 1 Th. des krystallisirten Salzes löst sich in 633 Th. Wasser von 9° und in 55 Th. von 100°. Die oxalurs. alkalischen Erden geben mit Barytwasser in der Kälte einen flockigen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag, der sich in gelinder Wärme in krystallinisches, in Essigsäure unlösliches oxals. Salz verwandelt.

Organische Basen. Phosphorbasen.

A. W. Hofmann (1) hat seine Untersuchungen über die Phosphorbasen fortgesetzt und zunächst diejenigen Körper beschrieben, welche aus der Wechselwirkung zwischen dem Triäthphosphin und dem Aethylendibromid hervorgehen. Wir wissen aus Hofmann's (2) früheren vorläufigen Mittheilungen, dafs beide Körper schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen auf einander wirken und die Hauptproducte der Reaction zwei Bromide $C_{16}H_{19}PBr_2$ und $C_{28}H_{34}P_2Br_2$ sind, von welchen das erstere durch Zusammenlegung eines, das zweite durch Zusammenlegung zweier Triäthylphosphinmolecüle mit einem Molecül Bromäthylen entstanden ist. Diese beiden Verbindungen, welche sich auch bei der Einwirkung des monobromirten Bromäthylens (3) auf die Phosphorbase bilden, sind die Ausgangspunkte zweier grofser Gruppen von Körpern geworden, welche man als *Reihe der einatomigen* und als *Reihe der zweiatomigen* Verbindungen unterscheiden kann. Indem wir auf die früheren Mittheilungen von Hofmann verweisen und hier nur das denselben zur Ergänzung dienende

(1) Phil. Trans. 1860, 449; Chem. Soc. Qu. J. XIV, 73; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 145; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 257. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 372. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1860, 346.

Phosphorbasen.

nachtragen, wenden wir uns zunächst zur Betrachtung der ersteren Reihe, der s. g. *Monophosphoniumverbindungen*. *Das Bromoäthyltriäthylphosphoniumbromid* $C_{16}H_{19}PBr_2$, = $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br$, das erstere der beiden eben erwähnten Bromide, wird, wie Hofmann schon früher angegeben, als Hauptproduct bei der oben genannten Einwirkung dann erhalten, wenn man einen Ueberschufs von Bromäthylen anwendet; die gleichzeitige Bildung des zweiten Bromides kann indessen nur dann vollkommen vermieden werden, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Bromäthylen bei gewöhnlicher Temperatur auf das Triäthylphosphin einwirken läfst. Die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, zuletzt unter Zusatz von Aether erhaltenen Krystalle lassen sich bei 100° trocknen und schmelzen erst bei 235° unter Zersetzung. Ihre Krystallform ist nach den Messungen von Q. Sella (1) ein Rhombendodecaëder, dessen Flächen Fettglanz besitzen; die Härte der Krystalle ist geringer, als die des Gypses. Behandelt man das Bromid in der Kälte mit Silbersalzen, so wird nur die Hälfte des Broms ausgeschieden und durch die mit dem Silber verbundenen Säureradicale ersetzt, es bilden sich Salze des Bromoäthyltriäthylphosphoniums, welche sich leicht mit überschüssigem Silbersalz zu Doppelverbindungen vereinigen. Das so entstehende Chlorid und Nitrat sind undeutlich krystallisirbar; das Sulphat, erhalten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das bei Behandlung des Bromids mit schwefels. Silberoxyd entstehende Doppelsalz, bildet lange weifse Krystallnadeln, durch Behandlung derselben mit Jodbaryum erhält man

(1) C. Rammelsberg (Pogg. Ann. CXIV, 393; Arch. Pharm. [2] CXI, 193) hat die von Q. Sella ausgeführte und in einer besonderen Abhandlung (vgl. Jahresber. f. 1860, 331) zusammengestellte Untersuchung über die Krystallformen der von A. W. Hofmann dargestellten, vom Typus Ammoniak sich ableitenden Körper, namentlich im Interesse für die sich darin ergebenden Isomorphieen ähnlich zusammengesetzter Körper, auszugsweise mitgetheilt und eigene Bemerkungen zugefügt, bezüglich welcher wir auf die Abhandlung verweisen.

Phosphorbasen.

das in perlglänzenden Schuppen krystallisirende Jodid. Wird das Chlorid warm mit Platinchlorid versetzt, so erhält man beim Erkalten das Platinsalz, $C_{16}H_{19}BrPPtCl_3$ = $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Cl, PtCl_2$, krystallisirt. Die glasglänzenden kleinen orangegelben oder gröfseren orangerothen, langnadelförmigen Krystalle sind nach Sella's Bestimmungen monoklinometrische Combinationen von ∞P∞, (∞P∞), ∞P, P∞, —P∞, (P∞), +P, —P und 2P2; mit Winkeln von ∞P : ∞P = 91°49' (im orthodiagonalen Hauptschnitt), ∞P : +P = 133°45', ∞P : —P = 133°3', +P∞ : +P = 150°37°, —P∞ : —P = 150°14', 2P2 : —P = 160°53' und 2P2 : ∞P = 141°39'. Das Salz ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und läfst sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Das Platinsalz des, das Bromoäthyltriäthylphosphonium begleitenden, Diphosphoniums ist so gut wie unlöslich und fällt aus verdünntester Lösung nieder. Das Goldsalz, $C_{16}H_{19}BrPAuCl_4$ = $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Cl, AuCl_3$, bildet hellgelbe, in kaltem Wasser schwerlösliche, umkrystallisirbare Nadeln. — Wird das Bromid mit Silberoxyd behandelt, so verliert es seinen ganzen Bromgehalt und die vom Silbersalz abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun nicht das den Salzen entsprechende Oxyd, sondern eine andere Base das *Oxäthyltriäthylphosphonium* $\left.\begin{matrix}[(C_4H_5)_3(C_4H_5O_2)P] \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ (1). Dasselbe Resultat lieferte der Versuch, die Base mittelst Baryt aus dem schwefels. Salze abzuscheiden; in neutralen oder sauren Lösungen kann durch Silbersalze das zweite Bromäquivalent des bromo-äthylirten Bromides nur durch anhaltendes Kochen, und auch dann nur unvollständig eliminirt werden; fixe caustische Alkalien wirken nur gering auf jenes ein. Die caustische Lösung des Oxäthyltriäthylphosphoniums wird über Schwefelsäure zu einer zerfliefslichen syrupartigen Masse, aus welcher die Base durch Kalilauge in Oeltröpfchen ausgeschieden wird.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 338.

Phosphorbasen.

Bei ziemlich hoher Temperatur zersetzt sich dieselbe in Triäthylphosphinoxyd, Aethylen und Wasser. Neutralisirt man die caustische Lösung der Base mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man beim Verdunsten lange Nadeln des in Wasser und Alkohol leicht löslichen Jodids, $C_{16}H_{20}O_2PJ = [C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]J$. Das Bromid ist äufserst löslich, krystallisirt undeutlich und bildet, wie das ihm äufserst ähnliche Chlorid, leicht Doppelverbindungen mit Jod- und Bromzink; das überchlors. Salz krystallisirt in in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Das Platinsalz $C_{16}H_{20}O_2PPtCl_3 = [(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]Cl, PtCl_2$, erhält man nach dem Sättigen der caustischen Lösung der Base mit Chlorwasserstoffsäure, auf Zusatz von Platinchlorid nach dem Abdampfen in kleinen orangegelben, in heifsem Wasser leichtlöslichen, umkrystallisirbaren Krystallen, welche nach Sella's Messungen reguläre Octaëder sind. Das Goldsalz $C_{16}H_{20}O_2PAuCl_4 = [(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]Cl, AuCl_3$, bildet in siedendem Wasser schwerlösliche, goldgelbe Nadeln. — Wird das Chlorid des oxäthylirten Phosphoniums mit Fünffach-Bromphosphor zusammengebracht, so bildet sich wieder das Chlorid des bromäthylirten Phosphoniums (1) — *Salze des Vinyltriäthylphosphoniums.* Es ist oben bereits mitgetheilt worden, dafs die Bromäthylphosphoniumsalze ihr latentes Brom bei dem Kochen mit Silbersalzen langsam verlieren, es wird dadurch aber nicht dieselbe Metamorphose bedingt, welche der bromo-äthylirte Körper durch Silberoxyd erleidet. Im wasserfreien Zustande wirkt jener Körper nur langsam auf essigs. Silberoxyd ein; in Gegenwart von Alkohol oder Wasser und bei 100° ist die Umbildung rasch vollendet und die vom Bromsilber abfiltrirte bromfreie Flüssigkeit liefert, hinreichend concentrirt, mit Platinchlorid ein octaëdrisches Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}PPtCl_3 =$

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 338. 345 ff.

Phosphorbasen.

$[(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]Cl, PtCl_2$ (1). Während also die Einwirkung des Silberoxydes auf den bromo-äthylirten Körper die Erzeugung eines oxäthylirten Phosphoniums bedingt, liefert jener mit essigs. Silberoxyd ein phosphorhaltiges Metall, in welchem 3 Aeq. Aethyl mit 1 Aeq. des Radicals C_4H_3 (Vinyl) verbunden sind. Das bei der genannten Einwirkung gebildete Product ist somit das essigs. Vinyltriäthylphosphonium $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ [(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]\end{matrix}\right\}O_2$ (2). Die Salze des Vinyltriäthylphosphoniums gleichen denen des oxäthylirten Metalls; das Jodid bildet in Alkohol äufserst lösliche Krystalle. Die Vinylverbindungen scheinen sich auch aus den Salzen des oxäthylirten Phosphoniums unter dem Einflusse der Wärme bilden zu können.

Diphosphoniumverbindungen. Salze des Aethylenhexäthyldiphosphoniums. Die bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Triäthylphosphin entstehende zweiatomige Verbindung, das *Dibromid des Aethylenhexäthyldiphosphoniums*, $C_{28}H_{34}P_2Br_2$ $= \left[(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right.\right]''Br_2$, erhält man bei Anwendung von 1 Vol. Bromäthylen und 3 Vol. Phosphorbase fast in der der Theorie entsprechenden Menge; sie kann auch, wie schon früher mitgetheilt, durch Zusammenbringen der einatomigen Verbindung mit einer neuen Menge Triäthylphosphin gewonnen werden, ihre völlige Reindarstellung gelingt indessen nur durch Sättigung des, weiter unten zu erwähnenden, Hydrates mittelst Bromwasserstoffsäure. Die genannte Verbindung unterscheidet sich von dem einatomigen Producte derselben Reaction durch ihre weit gröfsere Löslichkeit, selbst in absolutem Alkohol, aus wel-

(1) Es ist dies dieselbe Formel, welche Hofmann früher (Jahresber. f. 1858, 332) für das Platinsalz der aus der einatomigen Verbindung durch Silberoxyd abgeschiedenen Base, welche Er damals als Triäthylvinylphosphoniumoxydhydrat ansah, gegeben; vgl. auch Jahresber. f. 1859, 373 Anmerk. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 338.

Phosphorbasen.

chem sie erst nach beinahe vollständigem Verdampfen in weifsen luftbeständigen Nadeln auskrystallisirt. In Aether ist dieses Salz, wie im Allgemeinen die einatomigen sowohl, als auch die zweiatomigen Bromide der Phosphorbase, unlöslich (1).

Durch Behandeln des Dibromids, oder besser des, von allen Diphosphoniumverbindungen dieser Gattung am leichtesten rein zu erhaltenden, Dijodids mit frisch gefälltem Silberoxyd (2) erhält man eine äufserst caustische, fast geruchlose, stark alkalisch und bitter schmeckende Lösung der freien Base des Hydrates des Aethylenhexäthyldiphosphoniums $C_{28}H_{36}P_2O_4 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6P_2 \\ H]\end{matrix}\right\}'' O_4$. Diese Lösung zieht beim Abdampfen an freier Luft rasch Kohlensäure an, im Vacuum über Schwefelsäure trocknet sie zu einer amorphen, syrupartigen, sehr zerfliefslichen Masse ein. Das Hydrat stellt sich in seinem Verhalten gegen Metallsalze den Hydraten der Alkalimetalle zur Seite; seine Reactionen sind ganz ähnlich denen der Kalilauge, es treibt auch mit Leichtigkeit das Ammoniak, Phenylamin, Triäthphosphin u. s. w. aus ihren Salzen aus. Jod löst sich in der freien Base leicht auf unter Bildung von Dijodid und Dijodat, von welchen letzteres nach dem Eindampfen der erhaltenen Lösung von den schwerlöslichen Krystallen des Jodids durch Alkohol getrennt werden kann. Versetzt man die Lösung vor dem Eindampfen mit con-

(1) Eine bei Untersuchung des Dibromids von Hofmann gemachte Beobachtung möge hier Platz finden. Wird nämlich die wässerige Lösung des Salzes mit Bromwasser versetzt, so scheiden sich sofort schöne gelbe Nadeln eines Polybromides aus, welche sich aus siedendem Wasser — ohne Zersetzung? — umkrystallisiren lassen; bei anhaltendem Sieden entweicht Brom und zuletzt bleibt das ursprüngliche Dibromid zurück. Aehnliche Polybromide bilden sich bei der Einwirkung des Broms auf die Bromide sämmtlicher Ammonium- und Phosphoniumbasen, welche Hofmann untersucht hat. — (2) Vgl. S. 476 die Doppelverbindung von Dibromid mit Bromsilber.

Phosphorbasen.

centrirter Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich im ersten Augenblick eine dunkelgefärbte Substanz ab, allein schon nach einigen Secunden entfärbt sich die Flüssigkeit und erstarrt alsdann zu einer citronengelben Krystallmasse, wahrscheinlich einer Verbindung des Jodids mit Chlorjod (1). Schwefel löst sich in der concentrirten Lösung des Hydrates zu einer gelben Flüssigkeit, welche mit Bleisalzen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei bildet und durch Säuren unter Fällung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Phosphor wird von der Lösung des Hydrats selbst bei anhaltendem Kochen nicht angegriffen. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Hydratlösung liefert im Vacuum über Schwefelsäure ein amorphes Gummi, beim Abdampfen an der Luft zersetzt sich das Sulfid und es bleibt zuletzt krystallisirtes schwefels. Salz. Das dem Dibromid analog zusammengesetzte Dichlorid erhält man durch Behandlung des ersteren oder des Dijodids mit Chlorsilber, oder durch Sättigen der freien Base mit Chlorwasserstoffsäure (2). Die concentrirte Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer Masse zerfliefslicher, grofsblätteriger, perlglänzender Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Das Dichlorid bildet mit den Chlormetallen wohlkrystallisirte Doppelverbindungen. Das Dijodid läfst sich leicht aus den

(1) Aehnliche Verbindungen liefsen sich aus sämmtlichen, dem Typus Ammonium oder Diammonium angehörenden Basen erzeugen, vorausgesetzt, dafs sie der Klasse angehörten, in welcher die Substitution vollendet ist. Hofmann hat denselben Versuch mit gleichem Erfolge bei Monophosphonium- und Monarsoniumsalzen, bei Diammoniumsalzen, wie auch bei verschiedenen Phosphammonium- und Phospharsoniumverbindungen angestellt. Wenn die Substitution eine unvollendete ist, erhält man in einigen Fällen aus der concentrirten Lösung der jodh. Salze auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wohl krystallinische, aber von den vorher erwähnten Verbindungen wesentlich verschiedene Niederschläge. — (2) Es kann auch durch Digestion eines Gemisches von einfach-gechlortem Chloräthyl (Regnault) mit Triäthylphosphin bei 120° erhalten werden.

Phosphorbasen.

von der Darstellung des einatomigen Bromids herrührenden Mutterlaugen, welche stets Dibromid enthalten, darstellen. Man behandelt dieselben mit Silberoxyd, sättigt die gebildete caustische Flüssigkeit, welche das zweiatomige Hydrat, verunreinigt mit dem aus der bromo-äthylirten Verbindung entstandenen oxäthylirten Monophosphoniumhydrat, enthält, mit Jodwasserstoffsäure, worauf man die beiden gebildeten Jodide leicht trennen kann, da das Jodid des oxäthylirten Monophosphoniums in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Das schwerlösliche Dijodid krystallisirt aus Wasser in weifsen, oft sehr grofsen Nadeln. Die farblosen oder weifsen Krystalle sind nach Sella rhombisch und in brachydiagonaler Richtung nadelförmig verlängerte Combinationen von ∞P und $\breve{P}\infty$ mit anderen, wegen Abrundung der Flächen nicht zu bestimmenden Formen. $\infty P : \infty P = 59^0 24'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 89^0 42'$ (an der Hauptaxe). Die Flächen ∞P zeigen Glas-, $\breve{P}\infty$ Perlmutterglanz; nach beiden findet vollkommene Spaltbarkeit statt. 100 Th. Wasser lösen beim Siedepunkt 458,3 Th. des Salzes; bei 12^0 bleiben nur 3,08 Th. in Lösung; mäfsig concentrirte Kalilauge löst das Salz nicht, die verdünnte Lösung desselben wird durch Kali sofort krystallinisch gefällt. Die Lösung des Jodids ist neutral, frisch bereitet farblos, bräunt sich an der Luft nach und nach unter Ausscheidung einer röthlichen, den Perjodiden analogen Verbindung. Das Dijodid schmilzt ohne Zersetzung bei 231^0 und erstarrt einige Grade darunter krystallinisch, bei stärkerem Erhitzen wird es unter Bildung einer rothbraunen Materie zerstört. Beim Destilliren des Dijodids mit Aetzbaryt in einer Wasserstoffatmosphäre geht Triäthylphosphin über, Jodbaryum bleibt zurück, während wahrscheinlich Aethylenoxyd als complementäre Verbindung auftritt. Die Lösung des Dijodids durch Natriumamalgam zu zersetzen mifslang. Mit verschiedenen Metallsalzen bildet das Dijodid krystallisirte Doppelverbindungen. Das Difluorid, durch Neutralisiren der Hydratlösung mit Fluor-

Phosphorbasen.

wasserstoffsäure erhalten, bildet einen unkrystallisirbaren farblosen Syrup, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; auch das Silicofluorid krystallisirt nicht. Die mit überschüssiger Cyanwasserstoffsäure versetzte Hydratlösung behält ihre alkalische Reaction und verliert beim Verdampfen alle Blausäure; beim Digeriren einer Lösung des Dijodids mit überschüssigem Cyansilber geht eine in prachtvollen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung in Lösung, die sich indessen ebenfalls beim Abdampfen unter Entwickelung von Blausäure und Abscheidung von Cyansilber zersetzt. Durch Kochen einer Dijodidlösung mit einem Ueberschufs frisch gefällten Schwefelcyansilbers erhält man eine silberfreie Lösung des Disulfocyanats, welche auf dem Wasserbade zu einer krystallinischen Masse eintrocknet; das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird aus letzterer Lösung durch Aether gefällt. Das durch Sättigen der Base mit Salpetersäure dargestellte Dinitrat bildet luftbeständige blätterige Krystalle, sehr löslich in Wasser, weniger in Alkohol und aus dieser Lösung durch Aether als allmälig erstarrendes Oel fällbar; die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag. Das Diperchlorat $C_{28}H_{34}P_2Cl_2O_{16} = \left[(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]''Cl_2O_{16}$, die schönste der Diphosphoniumverbindungen, erhält man durch Vermischen mäfsig concentrirter Lösungen von Hydrat und Ueberchlorsäure; die Flüssigkeit durchzieht sich alsbald mit zarten langen Krystallnadeln, welche sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen, bei 100° ohne Veränderung trocknen, stärker erhitzt sich unter schwacher Verpuffung zerlegen. Das Dijodat krystallisirt nur schwer, seine Lösung bildet mit Chlorwasserstoffsäure die oben erwähnte gelbe Verbindung. Das Carbonat, Sulphat, Chromat, Oxalat, Phosphat, Tartrat, Dipicrat sind leichter oder schwieriger krystallisirbare Salze. — Die Diphosphoniumsalze bilden eine Reihe vortrefflich krystallisirender Doppelsalze. Die Lösung des

Phosphorbasen.

Dichlorids liefert selbst bei grofser Verdünnung mit Platinchlorid einen blafsgelben Niederschlag der aus mikroscopischen Prismen besteht. Dieses Platinsalz $C_{28}H_{34}P_2Pt_2Cl_8$ $= \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2$, 2 $PtCl_2$ ist in kaltem und selbst in siedendem Wasser fast unlöslich. Aus siedender concentrirter Salzsäure krystallisirt das Salz in lebhaft glänzenden orangegelben Nadeln der monoklinometrischen (1) Combination : 0 P, ∞ P ∞, (∞ P ∞), mit der Neigung von 0 P : ∞ P ∞ = 97°24′, 0 P : (∞ P ∞) = 90°, ∞ P ∞ (∞ P ∞) = 90° und deutlicher Spaltbarkeit nach allen dreien Formen. Das Palladiumsalz erhält man durch Concentriren des Gemisches von Dichloridlösung und Chlorpalladium beim langsamen Erkalten in rothgelben Prismen, schnell erkaltet als ziegelrothes Krystallpulver. Beim Versetzen des Gemisches der beiden Salze mit Alkohol fällt die Doppelverbindung als brauner, aus verfilzten Nädelchen bestehender Krystallbrei. Das Goldsalz $C_{28}H_{34}P_2Au_2Cl_8 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2$, 2 $AuCl_3$, bildet schön goldgelbe, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht lösliche Nadeln; das Quecksilbersalz $C_{28}H_{34}P_2Hg_3Cl_5 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2$, 3 $HgCl$, durch Mischen des Chlorids mit Quecksilberchlorid erhalten, feine weifse, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystallnadeln; das Zinnsalz $\left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P''\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]Cl_2$, 4 SnCl (?), krystallisirt aus Wasser in grofsen prismatischen Krystallen. Beim Vermischen der Lösungen von Dijodid und Jodzink fällt alsbald ein krystallinischer, aus heifsem Wasser in langen Nadeln anschiefsender Niederschlag = $C_{28}H_{34}P_2Zn_2J_4$ = $\left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''J_2$, 2 ZnJ. Ein Doppelsalz von Dibromid

(1) Sella bestimmte den monoklinometrischen Character dieser Combination aus dem optischen Verhalten der Substanz.

Phosphorbasen.

mit Bromsilber $C_{28}H_{34}P_2AgBr_3 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P \\ (C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Br_2$, AgBr, wird erhalten, wenn man die siedende concentrirte alkoholische Lösung des Dibromids mit Silberoxyd versetzt, so lange sich dasselbe löst; aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten weifse Krystalle aus. Das Salz kann nur schwer aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden; durch Wasser wird es augenblicklich zersetzt, indem sich Bromsilber ausscheidet und die Bromverbindung des Diphosphoniums in Lösung geht. — Die Lösung des Diphosphoniumhydrates läfst sich ohne Zersetzung im Sieden erhalten und auf dem Wasserbad fast zur Trockene eindampfen; einige Stunden unter Druck auf 150° erhitzt verändert sich die Lösung nicht. Die Zersetzung beginnt erst bei 160°, bei 250° ist dann das Hydrat vollständig in flüssige oder gasförmige Producte übergegangen. Das Hydrat erleidet dabei zwei Hauptveränderungen, welche sich neben einander vollenden. Ein Theil desselben verwandelt sich (a) in Triäthylphosphinoxyd und Teträthylphosphoniumhydrat, welch letzteres sich schliefslich (b) in Triäthylphosphinoxyd und Aethylhydrid spaltet; ein anderer Theil zerlegt sich (c) in Triäthylphosphin und Oxäthyl-triäthylphosphoniumhydrat; letzteres kann sich bei hoher Temperatur, theilweise wenigstens, (d) in Wasser und Vinyltriäthylphosphoniumhydrat (1) umsetzen und endlich, im letzten Stadium der Reaction, (e) in Triäthylphosphinoxyd und Aethylen übergehen:

a) $\left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6P_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 = (C_4H_5)_3PO_2 + \left.\begin{matrix}[(C_4H_5)_4P] \\ H\end{matrix}\right\}O_2$,

b) $\left.\begin{matrix}[(C_4H_5)_4P] \\ H\end{matrix}\right\}O_2 = (C_4H_5)_3PO_2 + (C_4H_5)H$;

c) $\left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6P_2] \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 = (C_4H_5)_3P + \left.\begin{matrix}[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\}O_2$,

d) $\left.\begin{matrix}[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_3)(C_4H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O_2$,

e) $\left.\begin{matrix}[(C_4H_3)(C_4H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\}O_2 = (C_4H_5)_3PO_2 + C_4H_4$.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 338.

Phosphorbasen.

Als bei den Versuchen zur experimentellen Feststellung der vorher beschriebenen Reactionen eine beträchtliche Menge des Dihydrates in einer wasserstofferfüllten Retorte eingedampft, und sobald die Phosphorbase in ansehnlicher Menge überzugehen begann bei etwa 190° unterbrochen wurde, lieferte der alkalische Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure gesätttigt und mit Platinchlorid versetzt einen schmutziggelben, amorphen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag (1), der in reinem Zustande seiner Zusammensetzung nach dem krystallinischen Aethylendiphosphoniumplatinsalz entspricht (2). Diese beiden Substanzen sind indessen nicht identisch; aufser der Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften, ihres Verhaltens zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure, in welcher nur die amorphe löslich ist, löst sich auch die krystallinische selbst nicht in siedendem Wasser, während sich das amorphe Salz leicht löst und beim Erkalten wieder als amorpher Niederschlag fällt. Hofmann bezeichnet diese besondere Modification

(1) Die davon abfiltrirte Mutterlauge lieferte beim Abdampfen tief orangerothe Octaëder, welche in die entsprechende Jodverbindung übergeführt wurden. Die Krystalle des dabei erhaltenen Tetrāthylphosphoniumjodids hat Sella mit dem auf gewöhnliche Weise durch Behandeln des Triäthylphosphins mit Jodäthyl dargestellten verglichen. Je nach der einen oder anderen Darstellung erhält man es in einfacheren oder complicirteren rhomboëdrischen Combinationen von 0R, ∞P 2, R, — $^1/_2$ R, $^2/_3$ P 2, $^4/_3$ P 2. mit Neigungen der Flächen in den Polkanten: R : R = 83°26′, $^4/_3$ P 2 : $^4/_3$ P 2 = 127°5′, $^2/_3$ P 2 : $^2/_3$ P 2 = 139°, — $^1/_2$ R : — $^1/_2$ R = 111°46′. R : 0R = 120°28′, 0R : $^4/_3$ P 2 = 117°. Ist isomorph mit Jodsilber. — (2) Zur Reindarstellung unterbricht man die Destillation des Dihydrats, sobald der Retortenrückstand auf Zusatz von Platinchlorid statt einer krystallinischen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollkommen unlöslichen, eine amorphe schmutziggelbe, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure lösliche Fällung liefert; man übersättigt alsdann den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, versetzt mit einigen Tropfen Platinchlorid, filtrirt von dem entstehenden mifsfarbigen Niederschlag ab, aus dessen Filtrat weiterer Zusatz von Platinchlorid das amorphe Salz von lichtgelber Farbe und rein niederschlägt; dasselbe ist im trockenen Zustande stark electrisch.

Phosphorbasen.

als *Paradiphosphoniumverbindung*. Derselbe Körper bildet sich bei der Einwirkung von Wärme auf das Oxäthyl-Triäthylphosphoniumhydrat, wenn man die Operation zu geeigneter Zeit unterbricht und den neutralisirten Rückstand mit Platinchlorid versetzt. Auch bei mehrtägiger Digestion von Triäthylphosphin mit Bromvinyl im zugeschmolzenen Rohr bei 160-180° wurde neben einer festen, verschiedene Substanzen enthaltenden Masse eine Lösung erhalten, welche auf Zusatz von Silberoxyd eine stark alkalische Flüssigkeit lieferte, die mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt sogleich den amorphen gelben, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure leicht löslichen Niederschlag lieferte. Die Paradiphosphoniumverbindungen gehen allmälig wieder in die gewöhnlichen Diphosphoniumsalze über. Das aus der Platinverbindung durch successive Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Silberoxyd abgeschiedene *Paradiphosphoniumhydrat*, verwandelt sich beim Abdampfen mit Jodwasserstoffsäure in eine gummiartige Masse, welche nur ganz allmälig krystallinische Structur annimmt.

In einer weiteren Fortsetzung seiner Untersuchungen betrachtet A. W. Hofmann (1) zunächst die Einwirkung des Aethylendichlorids auf das Triäthylphosphin. Dieselbe ist der des Bromäthylens vollkommen analog; es bilden sich die beiden Verbindungen $C_{16}H_{19}PCl_2 = [(C_4H_4Cl)(C_4H_5)_3P]Cl$ und $C_{28}H_{34}P_2Cl_2 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2$. Läfst man sich die Reaction in der Wärme vollenden, so besteht die weifse Krystallmasse fast nur aus dem Dichlorid, und um die einatomige Verbindung zu erhalten, mufs man die beiden Körper, unter Anwendnng eines grofsen Ueberschusses von Chloräthylen, tagelang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Um die sich bildenden weifsen Krystall-

(1) Phil. Trans. 1860, 497; Chem. Soc. Qu. J. XV, 316; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 275; Ann. ch. phys. [3] LXIV, 109.

Phosphorbasen.

nadeln von dem noch bedeutenden Gehalte an Diphosphoniumchlorid zu befreien, mischt man ihre Lösung mit Platinchlorid, worauf sich in dem entstehenden blafsgelben, diphosphoniumartigen Niederschlag bei mehrstündigem Stehen orangegelbe Krystallsterne abscheiden, welche theils durch Bespülung mit Wasser, theils durch Auskochen damit von dem gelben Pulver getrennt werden können. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz $[(C_4H_4Cl)(C_4H_5)_3P]Cl, PtCl_2$ gleicht dem Platinsalze des bromo-äthylirten Triphosphoniums, doch ist es etwas löslicher und zeigt eine entschiedenere Neigung, octaëdrischen Habitus anzunehmen. Das aus dem nadelförmigen Platinsalz durch Schwefelwasserstoff dargestellte Chlorid liefert mit Silberoxyd behandelt eine caustische Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid die Octaëder des oxäthylirten Phosphoniumsalzes $[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]Cl, PtCl_2$ liefert. Das durch Umkrystallisiren aus siedender Chlorwasserstoffsäure erhaltene, schwer lösliche Diphosphoniumplatinsalz, ergab die Zusammensetzung $C_{28}H_{34}P_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2$, $2\ PtCl_2$. Die Verbindungen des Chloräthyltriäthylphosphoniums bilden sich auch unter denselben Bedingungen, welche für die Rückbildung des bromoäthylirten Salzes aus dem oxäthylirten angeführt wurden. Bei der langsam eingeleiteten Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Chlorid des oxäthylirten Salzes erhält man das Chlorid der chloräthylirten Verbindung : $[(C_4H_5)_3(C_4H_5O_2)P]Cl + PCl_5 = HCl + PO_2Cl_3 + [(C_4H_5)_3(C_4H_4Cl)P]Cl$. Das monochlorirte Chloräthyl übt auf das Triäthylphosphin dieselbe Wirkung wie Chloräthylen — *Triäthylphosphin* und *Aethylendijodid* wirken im reinen Zustande mit einer Heftigkeit auf einander, welche sich bis zur Explosion steigern kann ; das Jodäthylen zerfällt dabei in Aethylen und Jod, welches sich mit der Phosphorbase vereinigt. Bei durch Alkoholzusatz gemäfsigter Reaction erhält man eine, fast allein aus jodwasserstoffs. Phosphorbase bestehende Masse.

Phosphorbasen.

Das Triäthylphosphin wirkt offenbar auf das Jodäthylen wie alkoholische Kalilösung und die Hauptphase der Reaction giebt sich wohl in der Gleichung $(C_4H_5)_3P + C_4H_4J_2 = [(C_4H_5)_3HP]J + C_4H_3J$, wieder. Jodphosphor wirkt auf das Chlorid des oxäthylirten Metalls nicht ein. — *Mischlinge des Aethylendiphosphoniums.* Bezüglich der Einwirkung des *Trimethylphosphins* auf das *Bromoäthyltriäthylphosphoniumbromid* haben wir, dem bereits im vorigen Jahresberichte S. 340 Mitgetheilten, nichts hinzuzufügen; bezüglich der durch Einwirkung von *Trimethylphosphin* auf *Bromäthylen* entstehenden Producte tragen wir die Krystallform der beiden Bromide nach. Das Bromoäthyltrimethylphosphoniumbromid bildet nach Sella's Bestimmungen tafelförmige, rhombische Combinationen von $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, $0P$, ∞P, $2\breve{P}2$; $\infty P : \infty P = 59^0 12'$; $2\breve{P}2 : 2\breve{P}2 = 121^0 53'$ in der brachydiagonalen und 113^0 in der makrodiagonalen Endkante; $2\breve{P}2 : 0P = 132^0 41'$. Die Krystalle sind nach $0P$ vollkommen, nach ∞P etwas faserig spaltbar; das Dibromid des Aethylenhexmethyldiphosphoniums bildet monoklinometrische Combinationen von ∞P, $0P$, welche nach $+P\infty$ und $0P$ spaltbar sind. $0P : \infty P = 121^0 38'$; $+P\infty : 0P = 99^0 8'$; $\infty P : \infty P = 83^0 13'$, im orthodiagonalen Hauptschnitt.

Hofmann wendet sich nun zur Betrachtung der *Reihe der gemischten zweiatomigen Basen*, zunächst der *Phosphammoniumverbindungen.* Es ist schon im Jahresber. f. 1859, S. 374 mitgetheilt worden, dafs Ammoniak heftig auf das Bromoäthyltriäthylphosphoniumbromid einwirkt, unter Bildung des Dibromids der durch Silberoxyd daraus abscheidbaren nitrophosphorirten Base $\left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_4H_5)_3H_3NP]'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$. Das Platinsalz derselben bildet nach Sella's Messungen rhombische Combinationen von $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, ∞P, $\breve{P} \infty$. $\infty P : \infty P = 119^0 40'$; $\breve{P}\infty : \infty \breve{P} \infty = 160^0 38'$; die Härte der Krystalle ist etwas gröfser, als die des Gypses. Das Goldsalz $\left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P \\ H_3N\end{matrix}\right]'' Cl_2, 2\,AuCl_3$, bildet einen gold-

Phosphorbasen.

gelben, aus feinen Nadeln bestehenden, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag. Das durch Sättigen der Base mit Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure, entstehende Dijodid, Dibromid oder Dichlorid krystallisiren ziemlich gut, sind aber löslicher und weniger beständig als die Diphosphoniumsalze; das Diperchlorat ist schwer löslich und krystallisirt leicht. Das Hydrat der Base zerlegt sich beim Erhitzen vollständig, unter reichlicher Ammoniakentwickelung und in einem gewissen Stadium des Processes enthält der Rückstand das Hydrat des vinylirten Triäthylphosphoniums. *Methylamin* wirkt auf das Bromoäthyltriäthylphosphoniumbromid gerade so wie das Ammoniak, es bildet sich das Bromid $\left[(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}(C_4H_5)_3P \\ (C_2H_3)H_2N\end{Bmatrix}\right]''Br_2$, welches durch Behandlung mit Silberoxyd in die caustische Base $\left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_2H_3)(C_4H_5)_3H_2PN]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ übergeht, deren Platinsal $\left[(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}(C_4H_5)_3P \\ (C_2H_3)H_2N\end{Bmatrix}\right]''Cl_2 + 2\,PtCl_2$ aus siedendem Wasser in schönen langen Nadeln anschiefst. Dem, bezüglich der Einwirkung des *Aethylamins* auf das Bromoäthyltriäthylphoniumbromid bereits im Jahresber. f. 1858, S. 374 Mitgetheilten fügen wir zunächst die von Sella ausgeführte Krystallbestimmung des Platinsalzes der entstehenden Base zu. Es bildet trigonal-tafelförmige oder sphenoïdische Combinationen des monoklinometrischen Systems von $\infty P\infty$, $0\,P$, ∞P, $(P\infty)$, welche meist an einer, mitunter auch an der anderen Seite der Orthodiagonalen hemimorph ausgebildet sind. $\infty P : 0\,P = 93^0 8'$; $\infty P : \infty P = 89^0 50'$ im orthodiagonalen, $(P\infty) : (P\infty) = 90^0 29'$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $0\,P : \infty P\infty = 86^0 52'$. Das Goldsalz $\left[(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}(C_4H_5)_3P \\ (C_4H_5)H_2N\end{Bmatrix}\right]''Cl_2$, $2\,AuCl_3$ krystallisirt in goldgelben, schwer löslichen Nadeln. Das durch Behandeln des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff, Zersetzung des gebildeten Dichlorids mit Silberoxyd und Sättigung der befreiten Base mit Jodwasserstoffsäure ent-

Phosphorbasen.

stehende Dijodid $\left[(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)H_2N\end{matrix}\right.\right]''J_2$, bildet weifse nadelförmige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Die diesem Jodid entsprechende caustische Base läfst sich mittelst Silberoxyd erhalten; sie kann auf dem Wasserbad bis zur Ausscheidung von Oeltropfen eingedampft werden; bei der Destillation wird die Verbindung völlig zerstört. Die Reaction bei der Einwirkung des *Diäthylamins* auf das bromoäthylirte Bromid verläuft wie bei dem Aethylamin; das in geeigneter Weise erhaltene Platinsalz $\left[(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}(C_4H_5)_3\\(C_4H_5)_2HN\end{matrix}\right.\right]''Cl_2, 2\,PtCl_2$, krystallisirt in rectangulären Tafeln; die Producte der Einwirkung des *Trimethylamins* auf das Bromid sind bereits früher beschrieben worden (1). *Triäthylamin* und das Bromid wirken im wasserfreien Zustande, selbst bei 100°, kaum aufeinander ein, bei 130° erfolgt eine Reaction, unter deren nicht näher untersuchten Producten eine phosphammoniumartige Verbindung nicht aufzufinden war. Auch bei der Einwirkung der beiden genannten Körper in alkoholischer Lösung entseht eine solche Verbindung nicht. Wird das alkoholische Product der Reaction concentrirt und mit Silberoxyd behandelt, so erhält man eine stark alkalische Lösung, welche mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt, Octaëder des oxäthylirten Triäthylphosphoniumplatinsalzes (vgl. S. 470) liefert. Die betreffende Reaction drückt sich aus in der Gleichung: $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br + (C_4H_5)_3N + 2\,HO = [(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]Br + [(C_4H_5)_3HN]Br$.

Phospharsonium-Verbindungen. Die bei der Einwirkung

(1) Vgl. f. 1859, 374. Hofmann versuchte, ob sich das bei dieser Reaction entstehende Bromid auch durch die Einwirkung des Triäthylphosphins auf das, bei der Vereinigung von Trimethylamin mit Bromäthylen entstehende Bromoäthyltrimethylammoniumbromid (vgl. Jahresber. f. 1858, 339) erhalten lasse; beide Körper wirken lebhaft aufeinander ein, die Zersetzung ist aber anders, als Hofmann erwartet hatte.

Phosphorbasen.

von *Triäthylarsin* auf das Bromoäthyltriäthylphosphoniumbromid entstehenden Producte sind bereits im Jahresberichte f. 1860, S. 339 beschrieben. Das Platinsalz des Aethylen-Hexäthylphospharsoniums krystallisirt nach Sella in triklinometrischen Combinationen von $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $0 P$, $\breve{P}' \infty$, $2 \breve{P}, \infty$, P'. — $\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 98^0 8'$; $\infty \bar{P} \infty : 0 P = 91^0 46'$, $P' : \infty \breve{P} \infty = 115^0 56'$. $2 \breve{P}, \infty : \infty \breve{P} \infty = 145^0 35'$, $\breve{P}' \infty : \infty \breve{P} \infty = 126^0 57'$. Die Krystalle sind nach $\infty \bar{P} \infty$ und $0 P$ spaltbar. — Auf Monostibine wirkt das einatomige Bromid, $[(C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P]Br$, nur bei langer Digestion und in ziemlich hoher Temperatur ein. Das Product ist complexer Natur und giebt nur wenig eines schwerlöslichen zweiatomigen Platinsalzes. — *Arsonium-* und *Arsammoniumverbindungen* (1). Digerirt man ein Gemenge von Triäthylarsin mit einem grofsen Ueberschufs ven Bromäthylen, so enthalten die Röhren, auch wenn die Temperatur 50^0 nicht überschreitet, comprimirte Gase. Bei der Behandlung des Products mit Wasser löst sich *Bromoäthyltriäthylarsoniumbromid,* $C_{16}H_{19}AsBr_2 = [(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3As]Br$, welches beim Verdampfen in derselben Form wie die entsprechende Phosphorverbindung krystallisirt. Es ist leicht löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem Alkohol; in Wasser löst es sich so leicht, dafs es durch Verdampfung der wässerigen Lösung nur schwer rein erhalten werden kann. Behandelt man die Lösung dieser Bromverbindung mit Chlorsilber, so entsteht das entsprechende Chlorür, welches mit Platinchlorid das in Wasser schwer lösliche nadelförmige Doppelsalz $C_{16}H_{19}BrAsPtCl_3 = [(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3As]Cl, PtCl_2$ liefert. Versetzt man die Lösung des Bromoäthyltriäthylarsoniumbromids mit einem Ueberschufs von salpeters. Silberoxyd, so fällt die Hälfte des Broms als Bromsilber nieder, die andere Hälfte wird auf Zusatz von Ammoniak ausgefällt. Während das Bromoäthyltriäthylphosphoniumbromid hierbei fast immer

(1) Vgl. auch Lond. R. Soc. Proc. XI, 62; Compt. rend. LII, 501; Rép. chim. pure III, 203.

Phosphorbasen.

in eine Oxäthylbase übergeht, bildet das Bromoäthyltriäthylarsoniumbromid unter diesen Umständen fast stets eine Vinylbase. Bei der Behandlung mit überschüssigem Silberoxyd (auch bei gewöhnlicher Temperatur) liefert das Bromäthylarsoniumbromid eine stark alkalische Lösung, aus welcher sich nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Vermischen mit Platinchlorid ziemlich lösliche Octaëder von der Formel $C_{16}H_{18}AsPtCl_3 = [(C_4H_3)(C_4H_5)_3As]Cl, PtCl_2$, absetzen. Das, in der Analyse der Platinsalze erhaltene, Chlorid liefert mit Goldchlorid einen gelben, schwer löslichen, schwach krystallinischen Niederschlag $C_{16}H_{18}AsAuCl_4 = [(C_4H_3)(C_4H_5)_3As]Cl, AuCl_3$. Die Zersetzung mit Silberoxyd entspricht demnach der Gleichung: $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3As]Br + Ag_2O_2 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_3)(C_4H_5)_3As]\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,AgBr$. Die Oxäthylverbindung existirt indessen ebenfalls; sie entsteht bei der Einwirkung des Silberoxyds auf das Bromoäthyltriäthylarsoniumbromid unter noch ungenügend ermittelten Umständen. — Läfst man Triäthylarsin bei 150° 2 Stunden lang auf Bromoäthyltriäthylarsoniumbromid einwirken, so entsteht durch directe Addition *Aethylenhexäthyldiarsoniumbromid* $[(C_4H_4)(C_4H_5)_6As_2]Br_2$. Ersetzt man in dieser Verbindung das Brom durch Sauerstoff, so bildet sich die starke Base $C_{28}H_{36}AsO_4 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4))''(C_4H_5)_6As_2]''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Das Platinsalz dieser Base, $C_{28}H_{34}As_2Pt_2Cl_6 = [(C_4H_4)(C_4H_5)_6As_2]Cl_2, 2PtCl_2$ ist ein blafsgelber, in Wasser schwer löslicher, aus heifser Salzsäure krystallisirender Niederschlag. Das gelbe, krystallinische Goldsalz hat die Formel $C_{28}H_{34}As_2Au_2Cl_8 = [(C_4H_4)(C_4H_5)_6As_2], Cl_2, 2\,AuCl_3$. — Durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromoäthyltriäthylarsoniumbromid bei 100° bildet sich nach 2 Stunden *Aethylentriäthylarsammoniumbromid*, $C_{16}H_{22}AsNBr_2 = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)''(C_4H_5)_3As\\ H_3N\end{matrix}\right]''Br_2$. Mit Silberoxyd verwandelt sich dieses in die ätzende Base, $C_{16}H_{24}AsNO_4 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_4H_5)_3H_3AsN]''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$, deren Platin-

Phosphorbasen.

salz, $C_{16}H_{22}AsNPt_2Cl_6 = \left[(C_4H_4)''{}^{(C_4H_5)_3As}_{H_3N}\right]''Cl_2, 2PtCl_2$, aus heifser Salzsäure in Nadeln krystallisirt. Das Goldsalz, $C_{16}H_{22}AsNAu_2Cl_8 = \left[(C_4H_4)''{}^{(C_4H_5)_3As}_{H_3N}\right]''Cl_2, 2AuCl_3$ krystallisirt in gelben Blättern. — Durch Einwirkung von Bromäthylen auf Triäthylstibin entsteht nur langsam ein schwierig entwirrbares Gemenge verschiedener, zum Theil secundärer Verbindungen.

Bei der Einwirkung von *Brompropylen* und *Bromamylen* auf Triäthylphosphin scheinen sich zwei Reactionen nebeneinander zu vollenden; die gebildeten Substanzen sind einerseits directe Zersetzungsproducte, andererseits, und zwar vorwiegend, verdanken sie secundären Umbildungen ihren Ursprung. Die sehr schwierig rein zu erhaltenden Producte sind noch nicht vollständig untersucht. *Bromphenylamin* wirkt auf Triäthylphosphin selbst bei längerem Erhitzen auf 160° nicht ein, auch bei Anwendung von *Jodphenylamin* erfolgte keine vollständige Zersetzung. Das von Cahours entdeckte *Chlorobenzol* (1) (nach Hofmann Benzoylendichlorid) und Triäthylphosphin wirken bei 100° nur langsam, zwischen 120 und 130°, besonders bei Gegenwart von Alkohol, leicht aufeinander ein und es bildet sich eine, gröfstentheils aus Triäthylphosphoniumchlorid bestehende, Krystallmasse. Wenn man durch Behandlung mit Baryt, Silberoxyd und Kohlensäure die Phosphorbase möglichst aus der Lösung der Krystalle entfernt hat, bleibt eine sehr alkalische Flüssigkeit, die mit Jodwasserstoffsäure gesättigt ein gut krystallisirendes, aber sehr zerfliefsliches Jodid ergiebt, nach der Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Platinchlorid kleine Blättchen einer schwer löslichen Platinverbindung $C_{26}H_{22}PPtCl_3 = [(C_4H_5)_3(C_{14}H_7)P]Cl, PtCl_2$ liefert. Die Einwirkung des Chlorobenzols auf das Triäthylphosphin vollendet sich mithin nach der Gleichung:

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 711.

$3[(C_4H_5)_3P] + C_{14}H_6Cl_2 + 2HO = [(C_4H_5)_3HP]Cl + [(C_4H_5)_3(C_{14}H_7)P]Cl + (C_4H_5)_3PO_2$.

Phosphorbasen.

Das Verhalten des Chlormethyls (oder Jodmethyls) zu Triäthylphosphin wurde schon früher von A. W. Hofmann und Cahours (1), das des Chloroforms von Hofmann (2) untersucht. Im Anschlufs hieran hat Hofmann (3) auch die Körper einer Untersuchung unterworfen, welche bei der Einwirkung der übrigen Substitutionsproducte des Sumpfgases, namentlich des Chlormethylens, $C_2H_2Cl_2$ und des Chlorkohlenstoffs, C_2Cl_4, auf Triäthylphosphin sich bilden. Digerirt man Chlormethylen (das Product der Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl) einige Stunden in verschlossenen Röhren mit Triäthylphosphin bei 100°, so erhält man, je nach dem Verhältnifs beider, verschiedene Producte. Bei gleichen Molecülen Chlormethylen und Triäthylphosphin entsteht eine schön krystallisirte Masse von *Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür*, nach der Gleichung : $C_2H_2Cl_2 + (C_4H_5)_3P = (C_2H_2Cl)(C_4H_5)_3P, Cl$. Das Platinsalz dieser Verbindung $(C_2H_2Cl)(C_4H_5)_3P, Cl, PtCl_2$, krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. Bei Behandlung des Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorürs mit einem weiteren Aequivalent von Triäthylphosphin entsteht als Krystallmasse wahrscheinlich *Methylenhexäthyldiphosphoniumchlorür*, $(C_2H_2)''(C_4H_5)_6P_2, Cl_2$, welches mit Wasser in Berührung augenblicklich zerfällt : $(C_2H_2)(C_4H_5)_6P_2, Cl_2 + H_2O_2 = (C_2H_3)(C_4H_5)_3P, Cl + (C_4H_5)_3PO_2 + HCl$. Die Lösung liefert beim Verdampfen mit Platinchlorid zuerst orangegelbe Octaëder des Platinsalzes des Methyltriäthylphosphoniums, dann sechsseitige Tafeln des Triäthylphosphinsalzes. Demnach erleiden die zweiatomigen Verbindungen

(1) Jahresber. f. 1857, 377. — (2) Jahresber f. 1859, 377. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XI, 290; Compt. rend. LII, 947; im Ausz. Rép. chim. pure III, 275; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 342; Chem. Centr. 1861, 625.

Phosphorbasen.

der Methylenreihe schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung, welche in der Aethylenreihe erst in höherer Temperatur eintritt. Jodmethylen (aber nicht das durch Einwirkung von Brom auf Jodmethylen gebildete Brommethylen) verhält sich gegen Triäthylphosphin ganz wie Chlormethylen. — Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, wird von Triäthylphosphin mit großer Energie angegriffen. Damit die Phosphorbase sich nicht entzündet, ist es nothwendig, die Mischung nur tropfenweise oder in ätherischer Lösung und in mit Kohlensäure gefüllten Gefäßen vorzunehmen. Es entsteht eine weiße sehr zerfließliche Krystallmasse, welche sich mit saurer Reaction und unter starker Erhitzung in Wasser löst. Platinchlorid erzeugt in der Lösung einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag von der Formel $C_{38}H_{46}P_3Pt_3Cl_9 = (C_2H)'''(C_4H_5)_9P_3$, Cl_3, $3\,PtCl_2$. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen ein octaëdrisches Platinsalz von der Formel $C_{14}H_{17}PPtCl_4 = (C_2H_2Cl)(C_4H_5)_3P$, Cl, $PtCl_2$, und die Flüssigkeit, aus der sich dieses letztere Salz abgesetzt hat, enthält viel Triäthylphosphinoxyd, dessen Anwesenheit durch die Zinkverbindung $(C_4H_5)_3PO_2$, ZnJ nachgewiesen wurde. Hofmann schließt hieraus, daß die Verbindungen, welche die Atomgruppen C_2H und C_2H_2Cl enthalten, nur secundär (durch die Einwirkung von Wasser auf das direct aus Chlorkohlenstoff und Triäthylphosphin gebildete Product) entstanden sind. Die Zerfließlichkeit und Zersetzbarkeit der primären Verbindung mit Lösungsmitteln verhinderte ihre genauere Untersuchung. Hofmann nimmt an, dieselbe bestehe aus zwei Chlorverbindungen, nämlich: $C_{50}H_{60}P_4Cl_4 = C_2''''(C_4H_5)_{12}P_4$, Cl_4 und $C_{38}H_{45}P_3Cl_4 = (C_2Cl)'''(C_4H_5)_9P_3,Cl_3$. Die erste wird *Carbododecaäthyltetraphosphoniumtetrachlorid*, die zweite *Chlorocarbononäthyltriphosphoniumtrichlorid* genannt. Aus der Tetraphosphoniumverbindung entsteht durch die Einwirkung von Wasser nach der Gleichung $C_2''''(C_4H_5)_{12}P_4Cl_4 + H_2O_2 = (C_2H)'''(C_4H_5)_9P_3$, $Cl_3 + (C_4H_5)_3PO_2 + HCl$, neben Triäthylphosphinoxyd und Salzsäure die Triphos-

Phosphorbasen.

phoniumverbindung, welche die Atomgruppe C_2H enthält; das zweite Product zerfällt mit Wasser nach der Gleichung: $(C_2Cl)'''(C_4H_5)_9P_3, Cl_3 + H_2O_2 = (C_2H_2Cl)(C_4H_5)_3P, Cl + 2[(C_4H_5)_3PO_2] + 2HCl$ in Triäthylphosphinoxyd, Salzsäure und in die das gechlorte Methyl enthaltende Monophosphoniumverbindung. Es ergiebt sich aus diesen und den früheren Versuchen, dafs die Zahl der Molecüle des Triäthylphosphins, welche unter günstigen Umständen von den Derivaten des Sumpfgases aufgenommen werden kann (aber nicht nothwendig aufgenommen werden mūfs), von der Anzahl der Chloräquivalente abhängig ist. Die gechlorten Derivate des Sumpfgases verhalten sich den Phosphorbasen gegenüber wie die Chlorwasserstoffsäure. Das Chlormethyl C_2H_3, Cl, hat die Sättigungscapacität von 1 Molecül Chlorwasserstoff; das Chlormethylen (C_2H_2'', Cl_2 = C_2H_2Cl', Cl) hat die von 1 oder 2 Molecülen; das Chloroform (C_2HCl_3 = C_2HCl_2', Cl = C_2HCl'', Cl_2 = C_2H''', Cl_3) hat die von 1, 2 oder 3 Mol., und der Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4 = C_2Cl_3', Cl = C_2Cl_2'', Cl_2 = C_2Cl''', Cl_3 = C_2'''', Cl_4) hat die Sättigungscapacität von 1, 2, 3 oder 4 Molecülen Chlorwasserstoff. So entsteht aus *Chlormethyl* und Triäthylphosphin nur eine einzige und zwar einatomige Verbindung : $(C_2H_3)(C_4H_5)_3P,Cl$; das Chlormethylen bildet das einatomige Salz $(C_2H_2Cl)(C_4H_5)_3P$, Cl und das zweiatomige $(C_2H_2)''(C_4H_5)_6P_2, Cl_2$. Mit Chloroform entsteht das einatomige Salz $(C_2HCl_2)(C_4H_5)_3P$, Cl; das zweiatomige $(C_2HCl)''(C_4H_5)_6P_2$, Cl_2 und das dreiatomige $(C_2H)'''(C_4H_5)_9P_3$, Cl_3. Mit Chlorkohlenstoff entsteht endlich das einatomige Salz $(C_2Cl_3)(C_4H_5)_3P$, Cl; das zweiatomige $(C_2Cl_2)''(C_4H_5)_6P_2$, Cl_2 ; das dreiatomige $(C_2Cl)'''(C_4H_5)_9P_3$, Cl_3 und das vieratomige $C''''(C_4H_5)_{12}P_4$, Cl_4.

Der als secundäres Product bei der Zersetzung der Verbindung des Triäthylphosphins mit Schwefelkohlenstoff, $C_{14}H_{15}PS_4$, bei Gegenwart von Wasser in stets geringer

Phosphorbasen.

Menge entstehende gelbe krystallisirte Körper (1) ist von A. W. Hofmann (2) näher untersucht worden. Derselbe ist fast unlöslich in Aether und desshalb leicht von dem beigemengten Triäthylphosphinsulfid zu trennen. Die vorsichtig aus heifsem absolutem Alkohol umkrystallisirte und (wegen ihrer Zersetzbarkeit in der Wärme) im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Substanz hat die Formel $C_{16}H_{17}PS_6$ und ihre Bildung aus den rothen Krystallen unter dem Einflufs des Schwefelwasserstoffs erklärt sich nach der Gleichung : $3\ C_{14}H_{15}PS_4 + H_2S_2 = C_2S_4 + 2\ C_{12}H_{15}PS_2 + C_{16}H_{17}PS_6$. Dafs an der Bildung des gelben Körpers der Schwefelwasserstoff Antheil hat, ergiebt sich unzweifelhaft daraus, dafs die rothe Verbindung bei der Digestion mit einer gesättigten Lösung von Schwefelwasserstoff bei 100° rasch in die gelben Krystalle verwandelt wird. Bezüglich der Constitution der gelben Verbindung erwähnt Hofmann, dafs sich dieselbe als das Triäthylphosphoniumsalz einer Sulfomethylsulfokohlensäure minus 1 Molecül Schwefelwasserstoff: $\left.\begin{matrix}C_2H_3S_2\\(C_4H_5)_3HP\end{matrix}\right\}C_2S_4 - H_2S_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_2S_2\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right\}C_2S_4$ betrachten lasse, und dafs ihr Verhalten gegen Wasser für diese Ansicht spreche. Aus ihrer Lösung in heifsem Wasser erhält man nämlich keine Krystalle mehr, sofern sich die Verbindung unter reichlicher Entwickelung von Schwefelkohlenstoff vollkommen zersetzt, während entsprechend der Gleichung: $(C_2H_2S_2)(C_4H_5)_3P,\ C_2S_4 + H_2O_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_3S_2)(C_4H_5)_3P]\\H\end{matrix}\right\}O_2$ eine Base in Lösung bleibt, deren Jodür, $C_{14}H_{18}PS_2J = [(C_2H_3S_2)(C_4H_5)_3P]J$, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser ist und in langen Nadeln krystallisirt. In Berührung mit Silberoxyd verliert diese Jodverbindung

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 334. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 286; Compt. rend. LII, 885; im Ausz. Rép. chim. pure III, 278; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 339.

zwar das Jod, aber es tritt gleichzeitig auch Schwefel aus, während viel Triäthylphosphin entwickelt wird. Die von dem schwarzen Niederschlag (Jodsilber, Schwefelsilber und Metall) abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Hydrate und schwefelsauren Salze des Argentotriäthylphosphoniums und Methyltriäthylphosphoniums.

Phosphorbasen.

L. Pebal (1) hat Beiträge zur Kenntnifs des Triäthylphosphinoxyds geliefert. Werden die Ketone allgemein als Verbindungen von Säure- mit Alkoholradicalen aufgefafst, so kommt man zu dem Schlusse, dafs der Phosphorsäure ein Körper von der Zusammensetzung des Triäthylphosphinoxyds als Keton entspricht. Pebal hat nun versucht, ob der durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Zinkäthyl nach der Gleichung $2 PO_2Cl_3 + 3(C_4H_5)_2Zn_2 = 2 PO_2 (C_4H_5)_3 + 6 ZnCl$ möglicherweise entstehende Körper $PO_2(C_4H_5)_3$ identisch mit dem Triäthylphosphinoxyd (2) sei und ob er den Ketonen characteristische Eigenschaften zeige. Phosphoroxychlorid, tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl gebracht, schien einzuwirken, nach einiger Zeit erfolgte aber eine so heftige Reaction, dafs der Apparat in Folge der plötzlichen Dampfbildung explodirte. Auf erhitztes reines Zinkäthyl wirkt jeder Tropfen Phosphoroxychlorid heftig ein, es bildet sich eine farblose dickflüssige, nach einiger Zeit glasartig erstarrende Masse, welche bei der Behandlung mit Wasser basisches Chlorzink zurückläfst, währenddem die abfiltrirte Lösung nach dem Abdampfen Krystalle einer Verbindung von Phosphäthyliumchlorid mit Chlorzink

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 194; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 196. — (2) Nach Pebal liegt der Schmelzpunkt des reinen Triäthylphosphinoxyds (über dessen vortheilhafteste Entwässerungsweise Er Mittheilungen macht) bei 52,9°, der Erstarrungspunkt bei 42,0°; Hofmann (Jahresber. f. 1860, 331) hatte den Schmelzpunkt wie Erstarrungspunkt bei 44° gefunden, woraus Pebal entnimmt, das, von Hofmann zu diesen Versuchen benutzte, Triäthylphosphinoxyd habe noch 8 pC. Wasser enthalten.

Phosphorbasen.

$P(C_4H_5)_4Cl, ZnCl$ liefert. Nach Handl's Bestimmungen sind die Krystalle quadratische Combinationen: $\infty P \infty . P$, mit Neigungen $\infty P \infty : P = 125^0 57'$ und $P : P = 108^0 5'$. Das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,0533. Die Krystalle sind leicht nach P, weniger leicht nach 0 P spaltbar. Dieselben sind farblos, durchsichtig, leicht löslich in Wasser, luftbeständig, und verändern sich selbst bei 100⁰ noch nicht. Werden die Krystalle mit festem Kalihydrat und wenig Wasser zusammengebracht, so entwickelt sich unter lebhafter Einwirkung ein brennbares Gas C_4H_6 und auf der concentrirten Lauge sammelt sich ein nach Triäthylphosphin riechendes Oel, welches bei der Destillation eine Substanz von den Eigenschaften des Triäthylphosphinoxyds liefert: $P(C_4H_5)_4Cl + KHO_2 = P(C_4H_5)_3,O_2 + KCl + C_4H_6$. Die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Phosphoroxychlorid lieferte den beschriebenen ähnliche Resultate. Es ergiebt sich aus denselben, dafs bei der Wechselwirkung von Zinkäthyl und Phosphoroxychlorid zunächst nicht Triäthylphosphinoxyd, sondern Phosphäthyliumchlorid gebildet wird, wobei jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dafs in Folge einer secundären Wirkung des Chlorides auf Zinkoxyd Triäthylphosphinoxyd entstehe. — Eine Verbindung von Triäthylphosphinoxyd mit saurem schwefligs. Natron darzustellen ist Pebal nicht gelungen. Bringt man zu erhitztem reinem oder nur wenig Wasser haltendem Triäthylphosphinoxyd krystallisirtes schwefels. Kupferoxyd, so wird dieses gelöst, ein Theil davon in basisches Salz verwandelt; die tief grüne Lösung wird beim Erkalten heller, auf Zusatz von wenig Wasser blau, und läfst beim Erhitzen eine neue Menge des basischen Salzes fallen (1). Aus der blauen Lösung erhält man im luftverdünnten Raum über

(1) Die Zusammensetzung des basischen Kupfersalzes ist nicht ermittelt worden; dasselbe ist in Triäthylphosphinoxyd nur bei Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure löslich.

Schwefelsäure schön ausgebildete vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, von der Farbe des Eisenvitriols und der Zusammensetzung $Cu_2S_2O_8 + 3P(C_4H_5)_3O_2$ (1); dieselben sind spröde, an trockener Luft unveränderlich, mit wenig Wasser zusammengebracht oder in feuchter Luft zerfliefsen sie theilweise und verwandeln sich (wohl durch Aufnahme von Krystallwasser) in blafsblaue seideglänzende Nadeln; in mehr Wasser lösen sie sich auf und aus der Lösung krystallisirt im Exsiccator reines schwefels. Kupferoxyd. Das Triäthylphosphinoxyd scheint demnach in der genannten Verbindung die Stelle des Krystallwassers einzunehmen. — Pebal betrachtet schliefslich die für die oben ausgesprochene Ansicht, das Triäthylphosphinoxyd sei den Ketonen zuzurechnen, vorliegenden Gründe und kommt zu dem Schlufs, dafs wenn auch wenig positive Merkmale zur Characterisirung der Verbindung als Keton vorhanden seien, doch ein entscheidender Grund gegen die genannte Auffassung vorläufig nicht geltend gemacht werden könne.

Aethylbasen.

Als Resultat weiterer Versuche (2) über die Bildung von Aethylamin aus salpeters. Aethyl giebt C. Lea (3) an, dafs beim dreistündigen Erhitzen eines Gemenges von gleichen Vol. salpeters. Aethyl, Alkohol und starkem wässerigem Ammoniak auf 100° in nur zu $^2/_3$ angefüllten Röhren der Aether vollkommen verschwinde und dafs die resultirende Lösung neben Ammoniak und Aethylamin auch viel Diäthylamin und Triäthylamin enthalte. Auch ohne Alkohol wird das salpeters. Aethyl vollkommen zersetzt, wenn ein beträchtlicher Ueberschufs an Ammoniak angewendet wird.

C. Lea (4) befolgt zur Trennung des Ammoniaks

(1) Die gleichzeitig auftretenden Krystalle von schwefels. Triäthylphosphinoxyd zerfliefsen nach wenigen Secunden. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 402. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXII, 25; Chem. News IV, 88; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 776. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXII, 26; Chem. News IV, 71; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 176.

Aethylbasen. und der Aethylbasen das nachstehende Verfahren. Man verwandelt das Gemenge der Salze (zur Scheidung des Ammoniaks) durch Verdampfen mit Schwefelsäure in schwefels. Salze, erhitzt auf etwa 120°, erschöpft dieselben mit starkem Alkohol und behandelt den Rückstand nach dem Verjagen des Alkohols nochmals mit absolutem Alkohol, wo das schwefels. Ammoniak ungelöst bleibt. Das Gemenge der Aethylbasen wird dann (zu ihrer Scheidung) mit Kali destillirt und das nicht zu concentrirte Destillat in der Wärme mit krystallisirter Pikrinsäure gesättigt. Das zuerst (in gelben Nadeln) anschiefsende Salz ist pikrins. Triäthylamin, welches nur wenig in kaltem Wasser und in Alkohol löslich ist. Die abgegossene Flüssigkeit liefert dann kurze braune (nach dem Umkrystallisiren gelbe, abgeplattete) Prismen von pikrins. Aethylamin; dessen Löslichkeit in Wasser nahezu dieselbe ist, wie die des ähnlichen Ammoniaksalzes. Bei weiterem Verdampfen trennt sich die Mutterlauge in zwei Schichten, welche man von einander trennt, wenn die untere braune mehr als die Hälfte des ganzen Volums ausmacht. Aus dieser krystallisirt dann pikrins. Diäthylamin als strahlige Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether fast in jedem Verhältnifs löslich ist.

A. W. Hofmann (1) hat in dem Verhalten des oxals. Aethyls zu dem Gemenge von Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin, wie es bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Ammoniak und Behandlung der gebildeten Jodverbindungen mit Kali entsteht, ein einfaches Mittel zur Trennung der genannten drei Aethylbasen gefunden. Die Scheidung derselben durch fractionirte Destillation gelingt nicht vollständig, obwohl die Siedepunkte (Aethylamin 18°, Diäthylamin 57°,5, Triäthylamin 91°) nicht sehr nahe liegen.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 66; Phil. Mag. [4] XXII, 477; Chem. News II, 307; Compt. rend. LII, 902; Ann. ch. phys. [3] LXII, 246; im Ausz. Rép. chim. pure III, 280; Chem. Centr. 1861, 628; J. pr. Chem. LXXXIII, 191; LXXXVI, 360.

Behandelt man das Basengemenge im wasserfreien Zustande mit Oxaläther, so wird das Aethylamin in krystallinisches, in Wasser schwer lösliches *Diäthyloxamid*, C_4O_4, $(C_4H_5)_2$, H_2, N_2, das Diäthylamin aber in flüssiges, in hoher Temperatur siedendes diäthyloxamins. Aethyl, $C_4O_4(C_4H_5)_2N\left\{\begin{matrix}\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, verwandelt. Das Triäthylamin bleibt dabei unverändert und kann im Wasserbad abdestillirt werden. Behandelt man den Rückstand, nach dem Abtropfen des ölartigen Theils, mit heifsem Wasser, so löst sich das Diäthyloxamid allein auf; es liefert umkrystallisirt und mit Kali destillirt reines Aethylamin. Das ungelöste ölartige diäthyloxamins. Aethyl wird auf 0° abgekühlt, von den sich abscheidenden Krystallen getrennt und dann destillirt. Der bei 260° übergehende Antheil ist rein und liefert bei der Destillation mit Kali nur Diäthylamin.

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

B. Schuchardt (1) hat die Wirkung des Anilins auf Frösche und Kaninchen untersucht. Frösche starben in Wasser, welches $^1/_{8000}$ Anilin enthielt, nach 2 bis 3 Stunden, bei einer Gabe von 8 Tropfen in $^1/_4$ Stunde und bei Application von 3 Tropfen auf eine Rückenwunde in 2 Stunden. Kaninchen wurden nicht durch 25, wohl aber durch 50 bis 100 Tropfen in 4 bis 6 Stunden getödtet, unter Eintreten von klonischen, bis zum Tode fortdauernden Krämpfen.

Das in grofsen, an der Luft unveränderlichen Krystallen anschiefsende salpeters. Anilin, $C_{12}H_7N$, NHO_6, enthält die Elemente des Nitranilins + 2 Aeq. Wasser, aber es erleidet, nach Versuchen von Bechamp (2), selbst bei 150° keinen Gewichtsverlust. Bei längerem Erhitzen über 150° sublimirt unverändertes Salz, bei 190° entwickelt

(1) Arch. Pharm. [2] CVI, 144; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 411. — (2) Compt. rend. LII, 660; Instit. 1861, 127; Rép. chim. pure IV, 16; Rép. chim. appliquée III, 178; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 278; Chem. News III, 271.

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

sich unter lebhafter Reaction Wasser und eine theerartige Flüssigkeit, welcher durch verdünnte Salzsäure Nitranilin, $C_{12}H_6(NO_4)N$, entzogen werden kann. Erhitzt man mit freiem Anilin gemengtes salpeters. Anilin, so entsteht neben Nitranilin eine klebrige Masse, welche mit Salzsäure blau werdendes Fuchsin und einen violetten Körper enthält.

Nach Ch. Mène (1) färbt sich wasserfreies oder in Alkohol gelöstes Anilin beim Einleiten von salpetrigen Dämpfen in der Kälte gelbbraun. Auf Zusatz einer Säure wird die Lösung prachtvoll roth und sodann mit viel Wasser gelb. Die rothe Farbe wird durch Säure wieder hervorgerufen. Die rothe Substanz ist löslich, krystallisirbar und wird von Seide wie Baumwolle fixirt.

Nach einer früheren Mittheilung von P. Griefs (2) bilden sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Anilin einerseits und von Nitranilin anderseits zwei neue Körper, $C_{24}H_{11}N_3$ und $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$, indem in 2 Atomen der ursprünglichen Base 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff ersetzt werden. Griefs (3) giebt nun weiter an, dafs auf gleiche Weise aus fast allen basischen Anilinderivaten, sowie auch aus Toluidin und Nitranisidin ähnliche Verbindungen entstehen, nach der allgemeinen Gleichung für die Anilinreihe : $2(C_nH_{n-5}N) + NO_3 = C_2H_{2n-(10+3)}N_3 + HO$. Er giebt vorläufig folgende Formeln und Namen :

Azophenyldiamin	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4N''' \\ C_{12}H_7\end{matrix}\right\\}N_2$,
Azobromphenyldiamin	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3BrN''' \\ C_{12}H_6Br\end{matrix}\right\\}N_2$,
Azobibromphenyldiamin	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_2Br_2N''' \\ C_{12}H_5Br_2\end{matrix}\right\\}N_2$,
Azonitrophenyldiamin	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3(NO_4)N''' \\ C_{12}H_6(NO_4)\end{matrix}\right\\}N$ (4).

(1) Compt. rend. LII, 311; Instit. 1861, 78; Rép. chim. pure III, 206; J. pr. Chem. LXXXII, 462; Chem. Centr. 1861, 512. — (2) Jahresber. f 1859, 467. — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 100; Lond. R. Soc. Proc. XI, 263; Compt. rend. LII, 1030; Rép. chim. pure III, 359; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 365; Chem. Centr. 1861, 679. — (4) Ueber diese Basen vgl. auch Jahresber. f. 1860, 350.

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

Azotoluyldiamin	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6N'''\\C_{14}H_9\end{matrix}\right\}N_2$,
Azonitranisdiamin	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5(NO_4)N'''O_2\\C_{14}H_6(NO_4)O_2\end{matrix}\right\}N_2$.

Fast alle diese Körper sind krystallisirbar, verbinden sich kaum mit Säuren, wohl aber mit Platin- und Goldchlorid. Das Platinsalz des Azophenyldiamins ist $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4N'''\\C_{12}H_7,\end{matrix}\right\}N_2$, $H_2Cl_2 + 2PtCl_2$; das des Azobromphenyldiamins ist $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3BrN'''\\C_{12}H_6Br\end{matrix}\right\}N_2, H_2Cl_2 + 2PtCl_2$. Bei weiterer Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung obiger Körper geben mehrere derselben nochmals 3 At. Wasserstoff gegen 1 At. Stickstoff ab, indem neue Basen als salpeters. Salze entstehen. Es wurden so erhalten :

Diazophenyldiamin	Salpeters. Salz
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4N'''\\C_{12}H_4N'''\end{matrix}\right\}N_2$,	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4N'''\\C_{12}H_4N'''\end{matrix}\right\}N_2$, $2(NHO_6)$.
Diazobromphenyldiamin	Goldsalz
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3BrN'''\\C_{12}H_3BrN'''\end{matrix}\right\}N_2$,	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3BrN'''\\C_{12}H_3BrN'''\end{matrix}\right\}N_2$, $H_2Cl_2 + 2AuCl_3$.
Diazotoluyldiamin	Platinsalz
$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6N'''\\C_{14}H_6N'''\end{matrix}\right\}N_2$,	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6N'''\\C_{14}H_6N'''\end{matrix}\right\}N_2$, $H_2Cl_2 + 2PtCl_2$.

Die freien Basen sind meist gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge, welche unter heftiger Explosion sehr leicht sich zersetzen. Das salpeters. Diazophenyldiamin liefert, mit Wasser erhitzt : Stickstoff, Salpetersäure und Phenol, $C_{12}H_6O_2$; mit Schwefelwasserstoff : Stickstoff, Salpetersäure und Phenylmercaptan, $C_{12}H_6S_2$.

Nach Zinin's (1) Beobachtungen bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf Senföl der Körper $C_{20}H_{12}N_2S_2$ (Phenylthiosinnamin), aus welchem Er durch Behandlung mit Bleioxydhydrat eine schwefelfreie, in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz erhielt, welche nach den neueren Mittheilungen von G. Bizio (2) *Phenylsinnamin* ist.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 628. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIV, (2. Abth.) 75; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 292.; Chem. Centr. 1862, 846.

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

Man erhält dieselbe am reinsten durch Einwirkung des Bleioxydhydrats auf eine alkoholische Lösung des Phenylthiosinnamins bei gewöhnlicher Temperatur, wobei indessen die Einwirkung erst nach Wochen eintritt; bei mäfsiger Wärme geht die Einwirkung schneller vor sich, aber es bildet sich dabei stets eine nur schwer zu entfernende, harzartige Substanz. Die filtrirte alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, bis sie im Kochen nur noch eine leichte Trübung zeigt, setzt beim Erkalten das Phenylsinnamin in seideglänzenden Nadeln ab, welche man durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Aether frei von der harzigen Beimischung erhält. So gereinigt bildet das Phenylsinnamin seideglänzende, fettig anzufühlende Krystalle, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, neutral reagiren und schwach bitter, kratzend schmecken, bei 105⁰ schmelzen und krystallinisch durchscheinend erstarren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{10}N_2$ und es kann das Phenylsinnamin als Cyanallylphenylamin $\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_6H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$, betrachtet werden. Wird es über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt als Oel, welches krystallinisch erstarrt; theils zersetzt es sich unter Ausgabe weifser stechender Dämpfe in ein gelbliches Oel, welches Anilin enthält, und in Kohle. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Phenylsinnamin unter Veränderung. Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure und Salzsäure lösen es leicht und scheiden es bei Wasserzusatz unverbunden wieder aus; Chlorwasserstoffgas scheint vorübergehend eine Verbindung einzugehen, aus welcher aber bei 100⁰ das Gas entweicht und die über 100⁰ sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffanilin zersetzt. Wird eine mit Salzsäure gemischte alkoholische Lösung des Phenylsinnamins mit Platinchlorid versetzt, so erhält man nach dem Verdampfen kleine orangegelbe Krystalle der Verbindung $C_{20}H_{10}N_2HCl$

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

$+ PtCl_2$, welche sich in Alkohol löst und bei 100° sich zersetzt. Die amorphe und leicht zersetzbare Quecksilberchloridverbindung hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}N_2 + 2HgCl$.

J. Davidson (1) hat die Einwirkung des Bromäthylens auf Pyridin untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur wird eine Mischung beider Körper allmälig braun, ohne Bildung von Krystallen. Bei 100° entsteht aber nach 3 Stunden eine schwarze krystallinische Masse, welche weniger gefärbt und leichter zu reinigen ist, wenn man dem Gemenge 1/5 bis 1/6 Vol. Alkohol zusetzt. Die gebildete Bromverbindung $C_{24}H_{14}N_2Br_2 = (C_4H_4)''\left.\begin{matrix}(C_{10}H_5)'''N\\(C_{10}H_5)'''N\end{matrix}\right\}Br_2$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern und ist wie in heifsem Alkohol auch in Wasser sehr leicht löslich. Sie entsteht nach der Gleichung: $C_4H_4Br_2 + 2C_{10}H_5N = C_{24}H_{14}N_2Br_2$. Bei der Behandlung derselben mit Chlorsilber entsteht die entsprechende sehr leicht lösliche Chlorverbindung $C_{24}H_{14}N_2Cl_2$. Das daraus dargestellte Platinsalz, $C_{24}H_{14}N_2Cl_2, 2PtCl_2$, krystallisirt aus heifser Salzsäure in gelben glänzenden Blättchen. Bei der Behandlung der Bromverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd in der Kälte entsteht eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit, welche das Aethylendipyridylammoniumoxydhydrat, $C_{24}H_{16}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)''(C_{10}H_5)_2'''N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, enthält, wie sich aus der Analyse des daraus dargestellten Platinsalzes ergiebt. Dieses Hydrat ist indessen weit weniger beständig als die entsprechenden zweiatomigen Aethylbasen der Stickstoff- oder Phosphorreihe. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird die Lösung violett, dann rubinroth und setzt ein braunes Pulver ab, indem sich ein Heliotropium-ähnlicher

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 161; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. X, 261; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 254; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 538; Chem. Centr. 1862, 680; J. pr. Chem. LXXXVII, 121.

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

Geruch entwickelt. — Picolin verhält sich gegen Bromäthylen ähnlich wie Pyridin, nur findet weit schwächere Einwirkung statt. Die Producte sind nicht weiter untersucht.

Unter den Fäulnifsproducten der Bierhefe findet sich, nach O. Hesse (1), aufser den schon früher von Ihm (2) angegebenen Körpern auch das Zersetzungsproduct des Pyrrols durch Säuren, das Pyrrolroth. Unterwirft man die (von den flüchtigen Producten getrennten) Hefenrückstände der trockenen Destillation, so erhält man aufser Amylamin viel Ammoniak und eine Substanz, welche mit Salzsäure erhitzt sogleich Pyrrolroth als dichte, rothe amorphe Masse abscheidet. Die Analyse der gereinigten (etwas Schwefel enthaltenden) Substanz lieferte Zahlen, welche nicht besser mit denen Anderson's stimmen, als die Schwanert's (3). Aufser Tyrosin, Pseudoleucin und Leucinsäurenitril enthalten die Fäulnifsproducte der Hefe auch einen aus Alkohol in Rhomboëdern krystallisirenden Körper.

Ueber einige neue organische Basen des Steinkohlentheers hat G. Thenius (4) Untersuchungen veröffentlicht. Zur Darstellung der Rohbasen wurde der Theer (von welchem Thenius einige Analysen mittheilt) in Quantitäten von 8 bis 10 Centnern in einer gufseisernen Blase mit guten Kühlvorrichtungen der Rectification unterworfen. Nachdem das 30 pC. betragende Rectificat sorgfältig vom Ammoniakwasser befreit war, wurden davon (in Portionen von 8 Centnern) die leichten Oele bis zum spec. Gew. von 0,890-0,900 abdestillirt und mit dem, alsdann bei der Rectification der besonders aufgefangenen schweren Oele erhaltenen, leichten Oele vereinigt, worauf man das Gemisch

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 368; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 311; Rép. chim. pure IV, 151. — (2) Jahresber. f. 1857, 403, 538. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 268. — (4) Ueber einige neue organische Basen des Steinkohlentheers (Inauguraldissertation), Göttingen 1861; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 53; Rép. chim. appliquée IV, 181.

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

(von 0,950 spec. Gewicht) einige Wochen in einem Eiskeller stehen liefs und alsdann von dem abgeschiedenen Naphtalin trennte. Die durch mehrmalige Rectification möglichst naphtalin- und harzfrei erhaltene Flüssigkeit wurde mit 6 pC. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. wiederholt geschüttelt, die nach 24stündiger Ruhe vom überstehenden Oele durch Abheben, Abwaschen, Filtriren und Abdampfen unter Wasserzusatz völlig getrennte gelbe, anfangs sauer, dann bitter schmeckende Flüssigkeit mit Natronlauge von 20° B. versetzt, das sich ausscheidende betäubend riechende Gerinnsel von Neuem in verdünnter Schwefelsäure gelöst, vom Ungelösten abfiltrirt, wieder mit Natronlauge versetzt, und diese Operation so oft wiederholt, bis die Säure alles ohne Rückstand löste und die ausgeschiedenen Basen eine hellgelbe Farbe und ölige Beschaffenheit zeigten. Aus den alkalischen Mutterlaugen wurden durch Rectification die noch darin enthaltenen Basen gewonnen und nun, die noch viel Wasser enthaltenden, Rohbasen mit festem Aetzkali digerirt, das, dabei dunkelbraun werdende Oel alsdann rectificirt, wobei zuerst eine stark riechende wässerige Flüssigkeit, hierauf ein hellgelbes, dann ein dunkler gefärbtes Oel überging, in der Retorte blieb ein brauner, in Alkohol löslicher Rückstand. Die wässerige Flüssigkeit schied auf Zusatz von Aetzkali ein hellgelbes Oel ab, welches mit den übrigen Oelen vereinigt wurde. — Die Rohbasen wurden durch fractionirte Destillation getrennt und Thenius erhielt von 112 bis 251° acht verschiedene Rectificate, welche schliefslich, theilweise nach mehrfacher Rectification, sämmtlich, mit Ausnahme des letzten, wasserhelle, nicht unangenehm riechende Flüssigkeiten darstellten. Die Elementaranalysen und Bestimmungen des Platingehaltes in den Platinchloriddoppelsalzen haben ergeben, dafs die einzelnen Destillate unter den bekannten Basen von niederem Siedepunkte noch drei neue von höheren Siedepunkten enthielten, nämlich folgende :

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

	Siedepunkt.	Spec. Gew. (1)		Siedepunkt.	Spec. Gew.
1) Pyridin	115°	0,924	5) Parvolin	188°	6,966
2) Picolin	134°	0,933	6) neue Base	211°	0,974
3) Lutidin	154°	0,945	7) neue Base	230°	1,017
4) Collidin	170°	0,953	8) neue Base	251°	1,024.

Die Base 6) ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, von schwachem Geruch, der mit dem von frischem Leder grofse Aehnlichkeit hat, wefshalb sie Thenius mit dem Namen *Coridin* (von *corium*) bezeichnet. Das Coridin, $C_{20}H_{15}N$, ist leichter als Wasser, darin schwer löslich und bläut rothes Lackmuspapier. In allen Verhältnissen löst es sich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Seine Lösungen in Säuren geben im Wasserbade eingedampft gummiartige, beim Stehen über Chlorcalcium krystallinisch erstarrende Massen. Siedepunkt und spec. Gew. sind bereits angegeben, die Base erstarrt noch nicht bei — 17°. Die salzs. Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag, der sich in der Wärme als ein schweres Oel absetzt, das in der Kälte erstarrt und bei 28° wieder flüssig wird; aus heifsem Wasser krystallisirt es beim Erkalten in weifsen Nadeln. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $C_{20}H_{16}NPtCl_3$, ist ein dunkel orangegelber, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslicher Niederschlag; das *Goldchloriddoppelsalz* ist dunkelgelb. Thonerde, Chrom- und Eisenoxyd werden durch die Base gefällt; Kalk, Baryt und Magnesia geben damit keine Niederschläge. Mit Chlorkalk erzeugt die Base eine, auf Zusatz von Säuren wieder verschwindende gelbröthliche Färbung; ebenso wird ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn gefärbt. — Die Base 7) nennt Thenius, wegen der Eigenschaft ihrer meisten Salze sich an der Luft röthlich zu färben, *Rubidin*, $C_{22}H_{17}N$. Farblose Flüssigkeit, von schwächerem Geruch als die vorhergehende Base und von mehr öliger Consistenz; sie ist schwerer als Wasser und verhält sich bezüglich ihrer Lös-

(1) Die spec. Gew. sind bei 22° bestimmt worden.

Phenylbasen und dahin Gehöriges.

lichkeit wie das Coridin. Bei — 17° verdickt sich die Flüssigkeit ohne zu erstarren. Die Anfangs gummiartigen Salze krystallisiren über Chlorcalcium. Das durch Quecksilberchlorid aus der salzs. Lösung gefällte, durch Erwärmen zerflossene und wieder erstarrte Doppelsalz, schmilzt bei 32° und krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, die an der Luft sich etwas röthlich färben. Das *Platindoppelsalz*, $C_{22}H_{18}NPtCl_3$, stellt ein röthliches krystallinisches Pulver dar und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; mit Goldchlorid liefert die salzs. Lösung der Base ein gelbrothes, schwer lösliches Doppelsalz. Mit Chlorkalk erzeugt die Base eine rothe, bei Zusatz von Säuren nicht ganz verschwindende Färbung; mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz färbt sich roth. Gegen die übrigen Reagentien verhält sich die Base wie das Coridin. — Die am höchsten siedende Base 8) ist ein etwas gelbliches Oel, das bei auffallendem Lichte eine schwach grünliche Färbung zeigt und süfslich aromatisch riecht. Wegen der genannten Färbung und der grünbraunen Farbe des Platindoppelsalzes, nennt Thenius diese Base *Viridin*, $C_{24}H_{19}N$. Dieselbe ist schwerer als Wasser, verhält sich hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse wie die vorigen Basen, auch erstarrt sie nicht bei — 17°. Das Viridin verhält sich zu den Metallsalzen im Allgemeinen wie das Coridin und Rubidin. Das *Platindoppelsalz*, $C_{24}H_{20}NPtCl_3$, ist grünbraun, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; das Quecksilberchloriddoppelsalz schmilzt bei 35° und krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln. Werden diese krystallisirten Quecksilberdoppelsalze der genannten drei Basen mit überschüssiger Kalilauge gekocht, so werden die Basen unverändert als farblose Oele frei. — Der oben gegebenen Tabelle zufolge zeigt sich bei dieser Reihe von Basen mit Zunahme des Atomgewichtes oder auch mit der Zunahme des Siedepunktes ein Wachsen des spec. Gewichtes, ein Resultat, welches mit den von Anderson (1) für diese Reihe

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 475; f. 1854, 488 ff.

angegebenen spec. Gewichten im Widerspruche steht, da nach Ihm mit einer Zunahme des Atomgewichtes eine Abnahme des spec. Gewichtes verbunden wäre.

Nitroazoxybenzid.

G. A. Schmidt (1) hat die von Zinin (2) bei der Reduction des Nitroazoxybenzids mittelst Schwefelammonium beobachtete, in Wasser lösliche Base untersucht. Neben dieser enthält das Product der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Nitroazooxybenzid (auch wenn dieses ganz rein angewendet wurde) noch eine zweite, in Wasser schwer lösliche Base, welche nach dem Abdestilliren des Weingeists durch Wasser als nach und nach krystallinisch erstarrende Masse oder als flockiger Niederschlag ausgefällt wird, und aufserdem Anilin. Zur Gewinnung der leicht löslichen Base sättigt man die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung vorsichtig mit Schwefelsäure, wascht das ausgeschiedene schwefels. Salz mit Alkohol und zersetzt das in Wasser vertheilte Salz heifs mit starker Kalilauge. Die alkalische Flüssigkeit liefert nach der Destillation mit Wasser zur Entfernung des Anilins beim Erkalten neben schwefels. Kali farblose rhombische Tafeln, welche am besten durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden. Die aus Wasser krystallisirte und dann braunroth gefärbte Base verliert an der Luft, rascher im leeren Raum, 25,5 pC. Wasser. 100 Th. Wasser lösen bei 21° 4,27, bei 24° 5,97 Th. der wasserfreien Base, in heifsem Wasser ist sie weit löslicher. Aus Benzol und Steinöl krystallisirt sie wasserfrei; die Lösung in Alkohol oder Aether färbt sich rasch dunkel. Sie schmilzt bei 138° und sublimirt noch unter dieser Temperatur zum gröfsten Theil in der Benzoësäure ähnlichen weifsen, rhombischen Blättchen. Die Zusammensetzung der aus Benzol krystallisirten und der sublimirten Verbindung ist dieselbe; die Analyse ergab

(1) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 312; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 167; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 35; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 685; Chem. Centr. 1862, 33. — (2) Jahresber. f. 1860, 409.

66,8-67,6 pC. Kohlenstoff, 7,2-7,8 pC. Wasserstoff und 22,3-22,6 pC. Stickstoff. Das leicht zersetzbare Platindoppelsalz enthielt 35,6-35,8 pC. Platin. Die Lösung der Base reagirt alkalisch und färbt Fichtenholz intensiv roth. Das schwefels. Salz enthält 46,4-46,8 pC. Säure und krystallisirt aus Weingeist in silberglänzenden Blättchen; das oxals. Salz ist ein weifser, in Weingeist fast unlöslicher Niederschag, der bei 110° getrocknet 48,4-48,6 pC. Kohlenstoff, 5,3 pC. Wasserstoff und 12,9-13,0 pC. Stickstoff enthält. Das ebenfalls in Weingeist schwer lösliche salzs. Salz ist bei 150° sublimirbar und enthält 38,3-38,9 pC. Chlor.

Diamine.

Als Beitrag zur Diagnose zweiatomiger Amine theilt A. W. Hofmann (1) mit, dafs das sicherste Mittel zur Erkennung der wahren Natur eines Amins oder Diamins (so lange Siedepunkt und Dampfdichte unermittelt sind) in der Umwandlung des tertiären Amins oder Diamins in eine Ammoniumverbindung bestehe. Ein tertiäres Monamin von der Form $R(C_4H_5)_2$, N liefert, mit Jodäthyl behandelt, nur die *einzige* Verbindung $R(C_4H_5)_3N$, J; ein tertiäres Diamin giebt dagegen deren *zwei*, nämlich $R''_2(C_4H_5)_5H$, N_2, J_2 und $R''_2(C_4H_5)_6N_2J_2$. Salze von der Formel $R''_2(C_4H_5)_5H$, N_2J_2, entstehen jedesmal, wenn ein secundäres Diamin mit Jodäthyl behandelt wird; es finden aber dabei zwei von einander unabhängige Reactionen statt, sofern das Diäthyldiamin einerseits nach der Gleichung $R_2(C_4H_5)_2H_2N_2$ + $2(C_4H_5J) = R_2(C_4H_5)_4H_2N_2J_2$ in Teträthyldiammoniumjodür, andererseits entsprechend der Gleichung $3[R_2(C_4H_5)_2H_2, N_2]$ $+ 6(C_4H_5J) = 2[R_2(C_4H_5)_5HN_2J_2] + R_2(C_4H_5)_2H_4, N_2, J_2]$ in Pentäthyldiammoniumjodür und in Diäthyldiammoniumjodür umgewandelt wird. Durch Behandlung eines Gemenges dieser Jodüre mit Silberoxyd entsteht eine alkalische Lösung, welche die 3 Basen: $\left.\begin{matrix}[R_2(C_4H_5)_2H_4N_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$;

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 278; Compt. rend. LIII, 18; Rép. chim. pure III, 349; Chem. Centr. 1861, 785.

$\left.\begin{matrix}[R_2(C_4H_5)_4H_2N_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und $\left.\begin{matrix}[R_2(C_4H_5)_5HN_2] \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ enthält. Von diesen können die beiden ersteren, sofern sie in flüchtige Diamine übergehen, durch einen Strom Wasserdampf aus der Lösung entfernt werden, während die nicht flüchtige Pentäthyldiammoniumbase allein zurückbleibt und durch erneute Behandlung mit Jodäthyl in Hexäthyldiammoniumjodür verwandelt werden kann. Die Bildung der Pentäthylverbindung ist demnach characteristisch für die zweiatomige Natur der fraglichen Aminbase.

Diäthyloxamins. Aethyl.

Das sich bei der Einwirkung von Diäthylamin auf oxals. Aethyl bildende diäthyloxamins. Aethyl (1) liefert nach A. W. Hofmann (2) beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre einen krystallisirbaren Körper von der Zusammensetzung des Diäthyloxamids, $C_{12}H_{12}N_2O_4$, welcher aber löslicher in Wasser ist als dieses und mit Kali destillirt sich in Oxalsäure, Ammoniak und Diäthylamin spaltet, während das Diäthyloxamid nur Oxalsäure und Aethylamin liefert. Hofmann deutet die Verschiedenheit der beiden isomeren Körper durch die Formeln $\left.\begin{matrix}C_4O_4 \\ (C_4H_5)H \\ (C_4H_5)H\end{matrix}\right\}N_2$ und $\left.\begin{matrix}C_4O_4 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ an, für welche sich auch bei den Diaminen analoge Fälle finden. Behandelt man oxals. Aethyl in alkoholischer Lösung mit Aethylendiamin, so entsteht ein in langen Nadeln krystallisirender Körper von der Formel $C_{20}H_{16}N_2O_{12}$. Er ist der Aethyläther einer zweiatomigen Amidsäure, oder das Oxamethan des Aethylendiamins $= \left.\begin{matrix}[(C_4O_4)_2''(C_4H_4)''H_4N_2]'' \\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Mit Monaminen und Diaminen liefert diese Verbindung weiße, dem Oxamid ähnliche, noch nicht näher untersuchte Körper.

(1) Vgl. S. 495. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 271; Compt. rend. LII, 904; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 346.

Oxäthylenbasen.

A. Wurtz (1) hat weitere Untersuchungen über die Basen angestellt, welche sich nach seiner früheren Mittheilung (2) durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Ammoniak bilden. Er bezeichnet diese Basen als *Oxäthylenbasen*. Verdampft man das Product der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Ammoniak im Wasserbade und neutralisirt den syrupartigen Rückstand mit Salzsäure, so erhält man, wie früher angegeben, ein Gemenge salzs. Salze, welche man durch wasserfreien Alkohol trennen kann. Das *salzs. Trioxyäthylenamin*, $[(C_4H_4O_2)_3, NH_3]HCl$, ist darin unlöslich. Aus der alkoholischen Lösung wird das Doppelsalz des *salzs. Dioxyäthylenamins*, $[(C_4H_4O_2)_2, NH_3]HCl, PtCl_2$, vollständiger durch Platinchlorid gefällt, wenn man Aether in kleinen Portionen zufügt, bis an der Stelle des in rhombischen Prismen krystallisirenden Salzes goldgelbe, perlmutterglänzende, ziemlich leichte Blättchen ausgeschieden werden. Letztere sind *salzs. Monoxyäthylenaminplatinchlorid* $(C_4H_4O_2, NH_3)HCl, PtCl_2$. Das salzs. Salz dieser Base, $(C_4H_4O_2, NH)_3HCl$, scheidet sich aus, wenn man den syrupartigen Verdampfungsrückstand des in absolutem Alkohol löslichen Theils der salzs. Salze längere Zeit stehen läfst. Es bilden sich kleine farblose, noch unter 100° schmelzbare Krystalle, welche durch rasches Waschen mit Alkohol von dem anhängenden Syrup zu befreien sind. Das dem Monoxyäthylenamin entsprechende *Monoxyamylenamin*, $C_{10}H_{10}O_2$, NH_3, ist identisch oder isomer mit Strecker's Cholin (vgl. Thierchemie). Erhitzt man in einem starken Glaskolben wässeriges Ammoniak mit einfach-salzs. Glycoläther einige Stunden im Wasserbade, so bildet sich nach den Gleichungen : $C_4H_5ClO_2 + NH_3 = (C_4H_4O_2, NH_3)HCl$ und $2C_4H_5ClO_2 + 2NH_3 = [(C_4H_4O_2)_2, NH_3]HCl + NH_4Cl$, neben Salmiak ein Gemenge von salzs. Monoxyäthylenamin mit salzs. Dioxyäthylen-

(1) Compt. rend. LIII, 338; Rép. chim. pure IV, 41; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 226; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 422; Chem. Centr. 1862, 481. — (2) Jahresber. f. 1859, 498.

amin, welche letztere in alkoholischer Lösung wie oben angegeben zu trennen sind. Das *Trioxyäthylenamin*, $(C_4H_4O_2)_3NH_3$, erhält man als dicken Syrup beim Behandeln des salzs. Salzes mit (nicht überschüssigem) Silberoxyd und Verdunsten der Lösung. Erhitzt man ein Gemisch dieser Base mit einfach-salzs. Glycoläther in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, so bildet sich neben farblosen Krystallen von (in Alkohol unlöslichem) salzs. Trioxyäthylenamin eine syrupartige Flüssigkeit, welche *Tetraxyäthylenamin*, $(C_4H_4O_2)_4NH_3$, enthält. Versetzt man die Lösung in Alkohol mit alkoholischem Platinchlorid, so scheidet sich eine bald erstarrende orangegelbe Flüssigkeit aus, welche aus wenig Wasser unter Zusatz von Alkohol und Aether in goldgelben Blättchen von der Zusammensetzung $[(C_4H_4O_2)_4, NH_3]HCl, PtCl_2$ krystallisirt. Wurtz zeigt, daſs sich diese Basen auf den Typus Ammoniak, oder mit mehr Wahrscheinlichkeit auf den gemischten Typus $\left.\begin{matrix} nH_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_{2n} \\ N \end{matrix}$ zurückführen lassen. Das Aethylenoxyd vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, direct mit Trioxyäthylenamin, und zwar nach mehreren Verhältnissen. Indem sich hierbei 1, 2, 3 oder 4 Mol. Aethylenoxyd mit 1 Mol. der wasserfreien Base verbinden, entstehen sauerstoffhaltige Basen von zunehmender Complication, aber immer schwächer werdendem basischem Character. Die Basen reagiren noch schwach alkalisch und bilden mit Salzsäure zähe, neutrale, in wasserfreiem Alkohol lösliche Salze und auch mit Platinchlorid Doppelsalze; aber diese letzteren sind rothe gummiartige Massen, welche nur schwierig von einander zu trennen sind. Einige dieser Platinsalze entsprechen der Zusammensetzung $(C_4H_4O_2)_5, NH_3, HCl, PtCl_2$ und $(C_4H_4O_2)_7, NH_3, HCl, PtCl_2$.

Harnstoff. Von der Vermuthung ausgehend, daſs bei der Einwirkung von cyans. Aethyl auf Harnstoff nach der Gleichung: $C_2H_4N_2O_2 + C_6H_5NO_2 = C_8H_9N_3O_4$, Kreatin oder

eine isomere Substanz gebildet werden könne, untersuchte A. W. Hofmann (1) das Verhalten beider Körper zu einander. Der Harnstoff löst sich bei gelinder Wärme in cyans. Aethyl zu einer klaren Flüssigkeit, welche nach ¹/₄stündigem Erhitzen auf 100⁰ in einer zugeschmolzenen Röhre zu einer krystallinischen Verbindung erstarrt. Diese ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich und krystallisirt daraus in weifsen seideglänzenden Schuppen. Aus ihrer Formel $C_{14}H_{14}N_4O_6$ ergiebt sich, dafs 1 Mol. Harnstoff sich mit 2 Mol. cyans. Aethyl verbunden hat. Der krystallinische Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und in kalter Kalilauge; durch Säuren wird er aus letzterer unverändert gefällt. In der Siedhitze zerfällt er mit Kalilauge in Ammoniak, Aethylamin und Kohlensäure: $C_{14}H_{14}N_4O_6 + 6HO = 2NH_3 + 2C_4H_7N + 6CO_2$.

Mit der 4 Mol. Ammoniak entsprechenden Formel $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)_3\\(C_4H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_4$ ist die neue Verbindung ein Tetramin, analog dem Diäthyläthylenharnstoff Volhard's (2). Mit der Formel $\left.\begin{matrix}(C_2N)_3\\(C_4H_5)_2\\(NH_4)\end{matrix}\right\}O_6$, wäre dieselbe das Ammoniaksalz der Diäthylcyanursäure; aber Alkalien entwickeln damit in der Kälte kein Ammoniak, Säuren scheiden keine Diäthylcyanursäure aus und Platinchlorid giebt in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag. Die Mutterlauge, aus welcher sich die Verbindung abgesetzt hat, enthält cyanurs. Aethyl und Aethylharnstoff.

Mehratomige Harnstoffe.

J. Volhard (3) hat einige mehratomige Harnstoffe untersucht. Sie entstehen, analog den anderen Harnstoffen,

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 278; Compt. rend. LII, 1011; im Ausz. Rép. chim. pure III, 274; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 369; Chem. Centr. 1861, 790. — (2) Vgl. die folg. Abh. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 348; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XI, 268; J. pr. Chem. LXXXV, 291; Compt. rend. LII, 664; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 266; Chem. Centr. 1861, 664; Rép. chim. pure III, 361.

Mehratomige Harnstoffe.

durch Einwirkung von Diaminen auf Cyansäure oder Cyansäure-Aether. Erwärmt man eine wässerige Lösung von salzs. Aethylenamin mit cyans. Silber und verdampft die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, so erhält man Krystalle von *Aethylenharnstoff*, $C_8H_{10}N_4O_4 = (C_4H_4)'' \begin{matrix} H_3(C_2O_2) \\ H_3(C_2O_2) \end{matrix} \begin{matrix} N_2 \\ N_2 \end{matrix}$. Er ist leicht löslich in heifsem Wasser und wässerigem Weingeist, schwerlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Er krystallisirt aus Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, aus Weingeist ähnlich dem gewöhnlichen Harnstoff, schmilzt bei 192°, ist geschmack- und geruchlos, und scheidet sich aus seinen Lösungen in verdünnten oder concentrirten Säuren unverändert und ohne sich damit zu verbinden wieder ab. Gegen verdünnte Alkalien verhält sich der Aethylenharnstoff wie gegen Säuren, mit Kalihydrat zerfällt er aber in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin : $C_8H_{10}N_4O_4 + 4KHO_2 = 2C_2K_2O_6 + 2NH_3 + C_4H_8N_2$. Quecksilber-, Blei- und Silberoxyd, mit einer concentrirten Lösung von Aethylenharnstoff gekocht, werden weder gelöst noch reducirt. In concentrirter Lösung mit Platinchlorid vermischt bilden sich orangegelbe, quadratische Prismen des in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslichen Platinsalzes $C_8H_{10}N_4O_4$, HCl, $PtCl_2$. Das in glänzenden Schuppen krystallisirende Goldsalz ist $C_8H_{10}N_4O_4$, HCl, $AuCl_3$. Eine möglichst neutrale Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd wird durch Aethylenharnstoff selbst bei grofser Verdünnung weifs gefällt. Salzs. Gas wird zwar von Aethylenharnstoff unter Erwärmen absorbirt, aber die Lösung liefert beim Verdampfen salzsäurefreien Aethylenharnstoff; erhitzt man die salzs. Verbindung auf 140 bis 150°, so entweicht salzs. Gas und der Rückstand besteht fast nur aus unverändertem Aethylenharnstoff, neben wenig Salmiak und salzs. Aethylenamin. Mit salpetriger Säure zerfällt die wässerige Lösung des Aethylenharnstoffs unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas und Bildung einer syrupartigen, in Aether

löslichen Säure, wahrscheinlich Glycolsäure. — Aethylirte Aethylenharnstoffe erhält man entweder durch Verbindung von Aethylendiamin mit Cyansäure, oder durch Vereinigung von cyans. Aethyl mit Aethylendiamin. Die Producte beider Reactionen sind nicht identisch, sondern isomer. Durch Behandlung von bromwasserstoffs. Aethylendiäthyldiamin (dem Product der Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylamin) mit cyans. Silber erhält man den *α-Aethylendiäthyldiaminharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_4O_4$, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und in farblosen platten Nadeln krystallisirt. Er schmilzt unter Zersetzung bei 124° und zerfällt beim mehrmaligen Verdampfen mit Salzsäure in salzs. Aethylendiäthyldiamin und in Salmiak. Das Platinsalz, $C_{16}H_{18}N_4O_4$, HCl, $PtCl_2$, ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. — Aethylendiamin und cyans. Aethyl verbinden sich unter starker Erwärmung zu einer Krystallmasse von *β-Diäthyläthylenharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_4O_4$, welcher aus Wasser oder Weingeist in verfilzten Nadeln krystallisirt, sich kaum in absolutem Alkohol löst, bei 201° ohne Zersetzung schmilzt und bei 185° erstarrt. Er krystallisirt aus concentrirter Salzsäure ohne Veränderung und bildet keine Verbindungen, selbst nicht mit Platinchlorid. Die Verschiedenheit beider Harnstoffe tritt am deutlichsten in dem Verhalten gegen Kalihydrat hervor. Der aus Aethylendiäthyldiamin und Cyansäure erhaltene zerfällt mit Kali destillirt nach der Gleichung $C_{16}H_{18}N_4O_4 + 4\,KHO_2 = 2\,C_2K_2O_6 + 2\,NH_3 + C_{12}H_{16}N_2$, in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiäthyldiamin; die isomere, aus cyans. Aethyl und Aethylendiamin gebildete Verbindung liefert nach der Gleichung $C_{16}H_{18}N_4O_4 + 4\,KHO_2 = 2\,C_2K_2O_6 + 2\,C_4H_7N + C_4H_8N_2$, Kohlensäure, Aethylamin und Aethylendiamin. Es ergiebt sich hieraus, dafs durch die Vereinigung der zwei Atomgruppen, aus denen der Aethylenharnstoff entsteht, die innige Verbindung der Elemente einer jeden Gruppe unter sich nicht aufgehoben wird, dafs vielmehr auch in der gebildeten Verbindung die

Mehratomige Harnstoffe.

Elemente in zwei bestimmt verschiedenen Gruppen enthalten sind. So ist auch der aus cyans. Aethyl und Aethylamin entstehende Diäthylenharnstoff durchaus verschieden von dem aus Cyansäure und Diäthylamin sich bildenden. Während der erstere mit Alkalien in Kohlensäure und Aethylamin zerfällt, spaltet sich der letztere in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin.

Aromatische Diamine.

A. W. Hofmann (1) hat auch einige aromatische Diamine untersucht. Die Veranlassung dazu gab eine krystallisirte Base, welche in der Collin'schen Fabrik von Anilinpräparaten in Paris als Nebenproduct gewonnen war und welche sich bei der Analyse als Toluylendiamin auswies. Hofmann überzeugte sich, dafs diese Diamine leicht durch Behandlung von Dinitrobenzol oder Dinitrotoluol mit metallischem Eisen und Essigsäure entstehen. Das *Phenylendiamin*, $C_{12}H_8N_2 = (C_{12}H_4)''H_4, N_2$, ist frisch destillirt ein schweres kaum gefärbtes Oel, welches wie das Anilin an der Luft rasch braun wird. Es siedet gegen 280°, löst sich nur wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; die Lösungen reagiren stark alkalisch. Ein in heifsem Wasser leicht lösliches, schön krystallisirendes schwefels. Salz hat die Formel $[(C_{12}H_4)''H_6N_2]'', S_2O_8$; das salzs. Salz, $[(C_{12}H_4)''H_6N_2]''Cl_2$, krystallisirt in feinen Nadeln, das Platinsalz $[(C_{12}H_4)''H_6N_2]''Cl_2, 2\,PtCl_2$ in prachtvollen goldgelben Nadeln. Auch die übrigen Salze sind durch die Leichtigkeit, mit der sie krystallisiren, ausgezeichnet. Fixe Alkalien scheiden daraus die Base ölartig ab; Ammoniak löst die letztere mit dunkelbrauner Farbe unter Zersetzung auf, woraus sich erklärt, dafs diese Diamine nicht durch Reduction mittelst Schwefelammonium erhalten werden können. — Das *Toluylendiamin*, $C_{14}H_{10}N_2 = (C_{14}H_6)''H_4N_2$, ist fest, krystallinisch, leicht löslich mit

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 518; Compt. rend. LIII, 889; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 78; J. pr. Chem. LXXXVII, 220; Chem. Centr. 1862, 774.

alkalischer Reaction in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Es krystallisirt aus Wasser in oft zolllangen Nadeln, welche sich an der Luft etwas färben; die wässerige Lösung wird rasch dunkel. Die Base schmilzt bei 99°, siedet ohne Veränderung bei etwa 280°, wie das Phenylendiamin. Ein schwefels. Salz von der Formel $[(C_{14}H_6)'', H_6N_2]''$, S_2O_8 krystallisirt in wohlausgebildeten langen, an der Luft sich röthenden Prismen. Das salzs. Salz, $[(C_{14}H_6)''H_6N_2]''Cl_2$, krystallisirt leicht aus concentrirter Salzsäure und ist leicht in Wasser löslich; das bromwasserstoffs. Salz, $[(C_{14}H_6)''H_6N_2]''Br_2$, krystallisirt in kurzen, in Wasser und in Alkohol löslichen Nadeln; das Platinsalz, $[(C_{14}H_6)''H_6N_2]''Cl_2, 2\,PtCl_2$, bildet goldgelbe, in Wasser leicht lösliche Schuppen. Hofmann beabsichtigt das Verhalten dieser Basen zu salpetriger Säure genauer zu untersuchen, sofern aus dem Phenylendiamin möglicherweise das Phenylglycol, $C_{12}H_6, H_2, O_4$, entstehen könnte. Er überzeugte sich, daſs das Phenylendiamin auch durch Reduction des Nitranilins entsteht und vermuthet, daſs in gleicher Weise aus Dinitranilin das Triamin $(C_{12}H_3)''H_6, N_3$ sich darstellen lasse.

Triamine.

Im Anschluſs an seine früheren (1) allgemeinen Betrachtungen über die Construction und Bildung mehratomiger Basen durch Anhäufung mehrerer Ammoniak-Molecüle mittelst eines polyatomigen Radicals (entsprechend dem Ausdruck $R_nBr_n + nH_3N = [R_nH_{3n}N_n]_nBr_n$) entwickelt A. W. Hofmann (2) weiter, daſs diese Anhäufung auch durch Vermehrung der Zahl der polyatomigen Radicale vermittelt werden könne, entsprechend dem allgemeinen Ausdruck: $nR''Br_2 + 2\,nH_3N = (R''_nH_{2n+4}N_{n+1})_{n+1}Br_{n+1+n-1}(H_4NBr)$ für die Bildung des ersten Gliedes in jeder Reihe basischer Molecule von zunehmender Atomigkeit. Der einfachste

(1) Jahresber. f. 1860, 344. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 413; Compt. rend. LIII, 53; Rép. chim. pure III, 352; Chem. Centr. 1861, 773.

Triamine.

Fall dieser Gleichung ist die Blidung des ersten Gliedes der Reihe der Diamine; ist n = 1, so hat man $R''Br_2 + 2H_3N = (R''H_6N_2)''Br_2$; ist $R'' = (C_4H_4)''$, so hat man das Aethylendiammoniumdibromür, $[(C_4H_4)''H_6N_2]''Br_2$, dessen Diamin bei weiterer Substitution die höheren Glieder der Gruppe der zweiatomigen Basen liefert. Ist n = 2, so führt die Gleichung zum ersten Glied einer Reihe von Triaminen, denn $2R''Br_2 + 4H_3N = (R''_2H_8N_3)'''Br_3 + H_4NBr$. So findet sich (wie schon im Jahresber. f. 1860, 347 erwähnt ist) unter den Producten der Einwirkung von Bromäthylen auf Ammoniak das Diäthylentriammoniumtribromür $[(C_4H_4)_2''H_8N_3]'''Br_3$ und unter den daraus durch Alkalien entwickelten flüchtigen, zwischen 200 und 230° siedenden Basen das *Diäthylentriamin*, $C_8H_{13}N_3 = (C_4H_4)_2''H_5N_3$ und das *Triäthylentriamin*, $C_{12}H_{15}N_3 = (C_4H_4)_3''H_3N_3$. Diese Triamine bilden drei Klassen von Salzen, in welchen, wie es die nachstehenden Formeln andeuten, nicht nur der Gehalt an Säure und Platinchlorid, sondern bei gleicher Säuremenge auch der an Platinchlorid sich ändert :

$R''_2H_5N_3$, 3HCl.	$R''_2H_5N_3$, 3HCl, $3PtCl_2$.	$R''_2H_5N_3$, 3HCl, $2PtCl_2$.
$R''_2H_5N_3$, 2HCl.	$R''_2H_5N_3$, 2HCl, $2PtCl_2$.	$R''_2H_5N_3$, 3HCl, $PtCl_2$.
$R''_2H_5N_3$, HCl.	$R''_2H_5N_3$, HCl, $PtCl_2$.	

Die Mehrzahl dieser Verbindungen, namentlich der Platinsalze, krystallisiren mit grofser Leichtigkeit, in der Art, dafs sich die wichtigsten davon stets wieder erhalten und zur Trennung beider Triamine benutzen lassen. Beide Basen sind stark alkalische Flüssigkeiten, löslich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether und weniger leicht Hydrate bildend als die Diamine. Sie sieden annähernd die eine bei 208, die andere bei 216°, werden bei der Destillation theilweise zersetzt und bilden mit Säuren neutrale, meist prachtvoll krystallisirte Salze, welche sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Aus der wässerigen Lösung wird durch festes Kalihydrat die Base als farbloses, rasch Kohlensäure anziehendes Oel abgeschieden. Das Platinsalz des Diäthylen-

Triamine.

triamins, $[(C_4H_4)_3{}''H_6N_3]'''Cl_3$, $3PtCl_2$, krystallisirt in prachtvollen goldgelben Nadeln, welche sich, wie auch die Platinsalze anderer Triamine, nicht ohne Zersetzung, unter abnehmendem Platingehalt, umkrystallisiren lassen. Das Triäthylentriamin bildet bei Gegenwart überschüssiger Säure gut krystallisirte Salze von der Zusammensetzung: $[(C_4H_4)_3{}''H_6N_3]'''Br_3$ und $[(C_4H_4)_3{}''H_6N_3]'''J_3$. Die Lösungen dieser Salze sind stark sauer. Aus schwach saurer Lösung setzen sich dagegen Salze mit nur 2 Aeq. Säure — $(C_4H_4)_3{}''H_3N_3$, 2HBr und $(C_4H_4)_3{}''H_3N_3$, 2HJ — ab, und vermischt man diese letzteren mit freier Base, so entstehen schwer rein zu erhaltende Salze mit noch weniger Säure. Das Platinsalz des Triäthylentriamins, $[(C_4H_4)_3{}''H_6N_3]'''Cl_3$, $3PtCl_2$, krystallisirt in langen goldgelben Nadeln und ist ziemlich löslich in Wasser, wodurch es sich von den Platinsalzen der Aethylendiamine und des Diäthylentriamins unterscheidet. Bei mehrtägiger Berührung mit einem Ueberschufs des entsprechenden Triaminchlorürs verwandelt sich das Platinsalz in grofse Prismen, welche wahrscheinlich die Formel $(C_4H_4)_3{}''H_3N_3$, HCl, $PtCl_2$ haben. Das Goldsalz des Triäthylentriamins, $[(C_4H_4)_3{}''H_6N_3]'''Cl_3$, $3AuCl_3$, bildet gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Blättchen, welche bei längerem Kochen unter Abscheidung von Metall sich zersetzen.

A. W. Hofmann (1) hat das schon früher (2) besprochene Verhalten des cyans. Aethyls zu Natriumäthylat näher untersucht. Statt des Triäthylamins bildet sich unter noch nicht näher ermittelten Umständen eine neue Base, welche zu dem Melanilin und Cyantriphenyldiamin (3) in naher Beziehung steht. Läfst man cyans. Aethyl in langsamem Strome zu reinem Natriumäthylat fliefsen, so wird unter heftiger Einwirkung ein Theil des cyans. Aethyls

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 281; Chem. News IV, 22; Compt. rend. LII, 1289; Rép. chim. pure III, 410; Chem. Centr. 1861, 658. — (2) Jahresber. f. 1857, 383; f. 1860, 239. — (3) Jahresber. f. 1858, 351.

Triamine.

verflüchtigt, der gröfsere Theil verwandelt sich aber in cyanurs. Aethyl, welches durch Behandlung des erkalteten Rückstandes mit kaltem Wasser erhalten werden kann. Erhitzt man ein Gemenge von cyanurs. Aethyl und Natriumäthylat nach und nach, so entwickelt sich reichlich Aethylengas und in der Vorlage condensirt sich eine stark alkalische Flüssigkeit, welche aus Alkohol, einer ölartigen, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslichen Verbindung, Aethylamin und einem stark basischen Oel besteht, welches unter Zersetzung erst in sehr hoher Temperatur siedet. Dieses letztere bildet Salze, von welchen das Jodür sehr schön krystallisirt. Aus der Zusammensetzung des Platinsalzes, $C_{14}H_{17}N_3$, HCl, $PtCl_2$, und des Goldsalzes, $C_{14}H_{17}N_3$, HCl, $AuCl_3$, berechnet Hofmann für die mit Säuren verbundene Base die Formel $C_{14}H_{17}N_3$; im freien Zustande ist sie aber $C_{14}H_{17}N_3, H_2O_2$. Die Base entsteht demnach entsprechend der Gleichung: $C_{18}H_{15}N_3O_6 + 4\,NaHO_2 = 2\,C_2Na_2O_6 + C_{14}H_{19}N_3O_2$, durch Einwirkung des cyanurs. Aethyls auf das Alkalihydrat, welches aus dem Natriumäthylat in hoher Temperatur sich bildet. Hofmann stellt die neue Base als *Carbotriäthyltriamin* (oder Cyantriäthyldiamin) bezüglich ihrer Constitution neben Guanidin, Methyluramin, Melanilin und Triphenylcarbotriamin :

Carbotriamin (Guanidin)	*Methylcarbotriamin (Methyluramin)*	*Diphenylcarbotriamin (Melanilin)*	*Triphenylcarbotriamin*	*Triäthylcarbotriamin*
$\left.\begin{matrix}C_2{}^{IV}\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_2{}^{IV}\\C_2H_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_2{}^{IV}\\(C_{12}H_5)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_2{}^{IV}\\(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_2{}^{IV}\\(C_4H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$

Wie das Guanidin durch Salpetersäure in Ammoniak und Harnstoff zerfällt, so liefert das Hydrat des Triäthylcarbotriamins bei der Destillation Aethylamin und Diäthylharnstoff :

$$C_2, H_2(C_4H_5)_3N_3, H_2O_2 = (C_4H_5)H_2N + C_2H_2(C_4H_5)_2N_2O_2.$$

Der von Habich und Limpricht (1) als Zersetzungs-

(1) Jahresber. f. 1858, 238.

product des cyanurs. Aethyls beobachtete indifferente ölartige Körper, $C_{16}H_{17}N_3O_4 = C_4H_2(C_4H_5)_3N_3O_4$, bildet sich neben der obigen Base ebenfalls und beide bilden die intermediären Zersetzungsproducte des cyanurs. Aethyls, bevor dasselbe in Aethylamin übergeht. Bei der Umwandlung der Cyanursäure $C_6H_3N_3O_6$ in Ammoniak treten ohne Zweifel in dem Biuret, $C_4H_5N_3O_4$ und dem Guanidin, $C_2H_7N_3O_2$, die verwandten Zwischenproducte auf, obwohl sie bis jetzt nicht beobachtet worden sind, und es läſst sich dann der Uebergang des Melamins in Kohlensäure und Ammoniak durch nachstehende Gleichungen versinnlichen :

Melamin	$C_6H_6N_6$	+	H_2O_2	=	H_3N	+	$C_6H_5N_5O_2$	Ammelid;
Ammelid	$C_6H_5N_5O_2$	+	H_2O_2	=	H_3N	+	$C_6H_4N_4O_4$	Ammelin;
Ammelin	$C_6H_4N_4O_4$	+	H_2O_2	=	H_3N	+	$C_6H_3N_3O_6$	Cyanursäure;
Cyanursäure	$C_6H_3N_3O_6$	+	H_2O_2	=	C_2O_4	+	$C_4H_5N_3O_4$	Biuret;
Biuret	$C_4H_5N_3O_4$	+	H_2O_2	=	C_2O_4	+	$C_2H_7N_3O_2$	Guanidin;
Guanidin	$C_2H_7N_3O_2$	+	H_2O_2	=	C_2O_4	+	H_9N_3	Ammoniak.

Gemischte Triamine.

A. W. Hofmann (1) untersuchte auch einige Triamine mit gemischten (ein- und zweiatomigen) Radicalen, das *Diäthylentriäthyltriamin*, $C_{20}H_{25}N_3 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$, und das *Triäthylentriäthyltriamin*, $C_{24}H_{27}N_3 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3''\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3$. Die Aethylentriamine werden zwar von Jodmethyl, Jodäthyl und auch von Bromäthylen energisch angegriffen, die genannten Basen mit gemischtem Radical wurden aber von Hofmann bis jetzt nicht auf diesem Wege dargestellt, sondern bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylamin neben Aethylendiäthyldiamin, $(C_4H_4)''(C_4H_5)_2H_2N_2$, und Diäthylendiäthyldiamin, $(C_4H_4)_2''(C_4H_5)_2N_2$, erhalten Diese beiden letztgenannten Basen bilden den unter 200° siedenden Antheil der aus Aethylamin entstehenden

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 420; Compt. rend. LII, 818; Rép. chim. pure IV, 88; Chem. Centr. 1862, 487.

Gemischte Triamine.

flüchtigen Basen; der höher siedende Antheil ist ein Gemenge, aus dem ein sehr schön krystallisirtes Platinsalz erhalten wird. Durch zahlreiche Krystallisationen trennt sich dieses Platinsalz in das in Wasser schwer lösliche Salz des Diäthylentriäthyltriamins, und in das in Wasser sehr leicht lösliche des Triäthylentriäthyltriamins. Beide Basen sind ölartige, stark caustische, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, deren Siedepunkt zwischen 220 und 250° schwankt. Sie bilden neutrale, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwieriger lösliche Salze. Von den Salzen des Diäthylentriäthyltriamins wurden untersucht das:

Chlorür

$$C_{20}H_{28}N_3Cl_3 = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\}N_3\right]'''Cl_3$$

Bromür

$$C_{20}H_{28}N_3Br_3 = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\}N_3\right]'''Br_3$$

Platinsalz

$$C_{20}H_{28}N_3Pt_3Cl_9 = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\}N_3\right]'''Cl_3,\ 3\,PtCl_2$$

Goldsalz

$$C_{20}H_{28}N_3Au_3Cl_{12} = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\}N_3\right]'''Cl_3,\ 3\,AuCl_3$$

Von den Salzen des Triäthylentriäthyltriamins wurden untersucht das:

Platinsalz

$$C_{24}H_{30}N_3Pt_3Cl_9 = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3''\\(C_4H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3\right]'''Cl_3,\ 3\,PtCl_2$$

und

Goldsalz

$$C_{24}H_{30}N_3Au_3Cl_{12} = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3''\\(C_4H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3\right]'''Cl_3,\ 3\,AuCl_3.$$

Unter den aus Aethylamin durch Einwirkung von Bromäthylen sich bildenden Basen von höherem Siedepunkt findet sich auch das *Diäthylendiäthyltriamin*, $C_{16}H_{21}N_3 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\(C_4H_5)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, dessen Chlorür in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich ist und in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt. Das entsprechende, löslichere Jodür (A) wird nur bei überschüssiger Jodwasser-

stoffsäure erhalten. Eine mit Jodwasserstoffsäure genau neutralisirte Lösung der Base setzt das Jodür (B) ab. Das in warmem Wasser leicht lösliche salpeters. Salz setzt sich aus gesättigter Lösung, ähnlich dem Silbersalpeter, in grofsen rectangulären Tafeln ab. Von den Salzen des Diäthylendiäthyltriamins sind folgende untersucht :

Chlorür

$$C_{16}H_{24}N_3Cl_3 = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_2\\H_6\end{matrix}\right\}N_3\Big]'''Cl_3.$$

Jodür (A)

$$C_{16}H_{24}N_3J_3 = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_2\\H_6\end{matrix}\right\}N_3\Big]J_3.$$

Jodür (B)

$$C_{16}H_{23}N_3J_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3,\ 2\,HJ.$$

Salpeters. Salz

$$C_{16}H_{24}N_6O_{18} = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_2\\H_6\end{matrix}\right\}N_3\Big](NO_6)_3.$$

Die Bildung des Diäthylendiäthyltriamins aus ammoniakhaltigem Aethylamin erfolgt nach der Gleichung : $3(C_4H_5, H_2, N) + H_3N + 2(C_4H_4Br_2) = [(C_4H_4)_2(C_4H_5)_2H_6N_3]Br_3 + [(C_4H_5)H_3, N,]\,Br$.

Tetramine. Der weitere Verfolg seiner (S. 513 angedeuteten) Vorstellung über die Anhäufung von Ammoniakmolecülen durch die Function mehratomiger Radicale führte A. W. Hofmann (1) auch zur Aufsuchung von Tetraminen unter den durch Einwirkung von Bromäthylen auf Ammoniak oder Monamine entstehenden polyatomigen Basen. Ist in der S. 513 gegebenen Gleichung n = 3, so hat man $3\,R''Br_2 + 6\,H_3N = (R_3''H_{10}N_4)''''Br_4 + 2\,(NH_4Br)$, woraus sich die Bildung des einfachsten Tetramins der Aethylenreihe, $C_{12}H_{18}N_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3''\\H_6\end{matrix}\right\}N_4$, ergiebt. Unter den schwer flüchtigen, aus Bromäthylen und Ammoniak entstehenden Basen ist dieses Tetramin schwierig zu isoliren, da es sich voraussichtlich durch Destillation spaltet. Behandelt man aber die gebildeten Bromüre mit Silberoxyd und entfernt dann aus der Lösung die flüchtigen Basen durch einen Strom von Wasserdampf, so bleibt ein beträchtlicher Rück-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 428; Compt. rend. LIII, 307; Rép. chim. pure IV, 32; Chem. Centr. 1862, 529.

Tetramine. stand von nicht flüchtigen Basen, in welchem sich durch successive Fällung mit Platinchlorid die Anwesenheit der fraglichen Tetraminbase neben ihren Verwandten erkennen läfst. Rein erhält man dieselbe indessen nur durch Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylendiamin, nach der Gleichung :

$$2[(C_4H_4)'', H_4, N_2] + C_4H_4Br_2 + 2HBr = [(C_4H_4)_3''H_{10}N_4]''''Br_4.$$

Die in dieser Gleichung enthaltene Bromwasserstoffsäure stammt von einer noch nicht genauer untersuchten Umsetzung. Das *Triäthylentetramin* ist ein nicht krystallisirender, stark alkalischer Syrup, welcher sich durch Behandlung der Bromverbindung mit Silberoxyd und Verdampfen der Lösung bildet. Das Platinsalz, $C_{12}H_{22}N_4Pt_4Cl_{12}$ $= \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\H_{10}\end{matrix}\right\}N_4\Big]''''Cl_4, 4\,PtCl_2$, ist ein blafsgelbes, amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver. Das Verhalten des Bromäthylens gegen Aethylmonamine liefert, wie sich Hofmann überzeugte, leichter entwirrbare Producte als das Aethylendiamin. Digerirt man Bromäthylen mit Diäthylamin (mit oder ohne Zusatz von Alkohol) einige Stunden bei 100° in verschlossener Röhre, so findet man, dafs die sauer gewordene Flüssigkeit (aufser viel Diäthylammoniumbromür, dessen Bildung mit der von Bromvinyl, C_4H_3Br verknüpft ist) nur Aethylenteträthyldiammoniumbromür und Triäthylenoctäthyltetrammoniumbromür enthält, deren Bildung nachstehenden Gleichungen entspricht :

$$2\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N\right] + C_4H_4Br_2 = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right]''Br_2 \text{ und}$$

$$6\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N\right] + 3\,C_4H_4Br_2 = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3''\\(C_4H_5)_8\\H_2\end{matrix}\right\}N_4\right]''''Br_4 + 2\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right]Br.$$

Behandelt man diese Bromüre mit Silberoxyd und leitet durch die abgeschiedenen Basen längere Zeit Wasserdampf, so destilliren Diäthylamin und Aethylenteträthyldiamin neben Wasser über, während Triäthylenoctäthyltetrammoniumoxyd, $C_{44}H_{58}N_4O_8 = [(C_4H_4)_3''(C_4H_5)_8H_2\underset{H_4}{N_4}]''''O_8$

mit allen Eigenschaften der nicht flüchtigen Ammoniumbasen im Rückstand bleibt. Von dieser Base wurden folgende Verbindungen auf ihre Zusammensetzung untersucht: Tetramine.

Platinsalz

$$C_{44}H_{54}N_4Pt_4Cl_{12} = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_3'' \\ (C_4H_5)_8 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_4\Big]'''' Cl_4,\ 4\,PtCl_2.$$

Goldsalz

$$C_{44}H_{54}N_4Au_4Cl_{16} = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_3'' \\ (C_4H_5)_8 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_4\Big]'''' Cl_4,\ 4\,AuCl_3.$$

Jodür

$$C_{44}H_{54}N_4J_4 = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_3'' \\ (C_4H_5)_8 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_4\Big]'''' J_4.$$

Das Platinsalz ist fast unlöslich in Wasser und setzt sich in krystallinischen Blättchen ab; das Jodür ist leicht löslich in Wasser und krystallisirbar aus Alkohol. Durch Behandlung des Triäthylenoctäthyltetrammoniumoxyds mit Jodäthyl entsteht das 9 At. Aethyl enthaltende, schön krystallisirende Jodür $C_{48}H_{58}N_4J_4 = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_3'' \\ (C_4H_5)_9 \\ H\end{matrix}\right\} N_4\Big]'''' J_4$; es ist in Alkohol weniger löslich. — Die Einwirkung des Bromäthylens auf Aethylamin ist wegen der gröſseren Zahl ersetzbarer Wasserstoffatome complicirter, als die auf Diäthylamin. Die sich dabei bildende Krystallmasse enthält sechs, manchmal sieben Bromverbindungen, nämlich:

Aethylammoniumbromür

$$\left[\begin{matrix}(C_4H_5) \\ H_3\end{matrix}\right\} N\Big] Br.$$

Aethylendiäthyldiammoniumbromür

$$\left[\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ (C_4H_5)_2 \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2\Big]'' Br_2.$$

Diäthylendiäthyldiammoniumbromür

$$\left[\begin{matrix}(C_4H_4)_2'' \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2\Big]'' Br_2.$$

Diäthylentriäthyltriammoniumbromür

$$\left[\begin{matrix}(C_4H_4)_2'' \\ (C_4H_5)_3 \\ H_5\end{matrix}\right\} N_3\Big]''' Br_3.$$

Triäthylentriäthyltriammoniumbromür

$$\left[\begin{matrix}(C_4H_4)_3'' \\ (C_4H_5)_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} N_3\Big]''' Br_3.$$

Pentäthylenteträthyltetrammoniumbromür

$$\left[\begin{matrix}(C_4H_4)_5'' \\ (C_4H_5)_4 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_4\Big]'''' Br_4.$$

Hexäthylenteträthyltetrammoniumbromür

$$\left[\begin{matrix}(C_4H_4)_6'' \\ (C_4H_5)_4\end{matrix}\right\} N_4\Big]'''' Br_4.$$

Die Amine der fünf ersten Bromverbindungen sind bekannt; nach der Behandlung mit Silberoxyd können sie

durch Wasserdampf verflüchtigt werden und es bleibt dann eine stark alkalische Flüssigkeit, welche meist nur aus *Pentäthylentetrathyltetrammoniumoxydhydrat*, $C_{36}H_{46}N_4O_8 = \left[\begin{matrix}(C_4H_4)_5''(C_4H_5)_4H_2N_4\\ H_4\end{matrix}\right]''''O_8$ besteht. Die einfachen Salze dieser Base sind äufserst löslich und nur schwierig krystallisirbar; das Platinsalz, $C_{36}H_{42}N_4Pt_4Cl_{12}$, und das Goldsalz, $C_{36}H_{42}N_4Au_4Cl_{16}$, sind gelbe, schwerlösliche Niederschläge. Die Bildung der Base erklärt Hofmann durch die Gleichung :

$$10\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\ H_2\end{matrix}\right\}N\right] + 5(C_4H_4,\ Br_2) = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_5''\\ (C_4H_5)_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_4\right]''''Br_4 + 6\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\ H_3\end{matrix}\right\}N\right]Br.$$

Die in dem Pentäthylenteträthyltetrammoniumoxyd enthaltenen, noch unvertretenen Wasserstoffatome sind, obwohl schwierig, ersetzbar. Durch successive Behandlung mit Jodäthyl entstehen daraus :

Pentäthylenpentäthyltetrammoniumoxyd $\left[\begin{matrix}(C_4H_4)_5''(C_4H_5)_5HN_4\\ H_4\end{matrix}\right]''''O_8$ und *Pentäthylenhexäthyltetrammoniumoxyd* $\left[\begin{matrix}(C_4H_4)_5(C_4H_5)_6N_4\\ H_4\end{matrix}\right]''''O_8$.

Das, wie oben angedeutet, bisweilen aus Bromäthylen und Aethylamin entstehende Hexäthylenteträthyltetrammoniumbromür erhält man rein durch Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylendiäthyldiamin oder Diäthylendiäthyldiamin nach den Gleichungen :

$$4\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\ (C_4H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2\right] + 4(C_4H_4,\ Br_2) = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_6''\\ (C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}N_4\right]''''Br_4 + 2\left(\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\ (C_4H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2\right]''Br_2\right)$$

$$\text{und } 2\left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2\right] + 2(C_4H_4,\ Br_2) = \left[\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_6''\\ (C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}N_4\right]''''Br_4.$$

Guanin.

Bekanntlich erhalten diejenigen Glasperlen, welche die natürlichen Perlen nachahmen, auf der Innenseite einen Ueberzug von sog. Perlessenz, einer mit Ammoniak und Hausenblase versetzten Infusion der Schuppen des Weifsfisches. Nach der Angabe von Barreswil (1) ist die in

(1) Compt. rend. LIII, 246; Rép. chim. appliquée III, 354; Dingl. pol. J. CLXII, 80; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 128.

Guanin.

dieser Infusion enthaltene weiſse perlglänzende Substanz identisch mit Unger's Guanin.

A. Strecker (1) hat seine Untersuchung des Guanins (2) weiter verfolgt und dieselbe auch auf einige damit verwandte Körper, wie Xanthin, Theobromin, Caffeïn, Kreatinin ausgedehnt, um deren chemische Beziehungen zu einander aufzuklären. — Zur Darstellung des *Guanins* versetzt man den in Wasser vertheilten Guano nach und nach mit Kalkmilch, erhitzt zum Sieden und seiht die braune Lösung durch einen Spitzbeutel. Diese Behandlung wird so lange wiederholt, als sich die Flüssigkeit noch färbt. Es werden hierdurch die färbende Substanz, Ammoniak, flüchtige Säuren und andere Stoffe (worunter salpeters. Harnstoff und ein dem Xanthin verwandter Körper) entfernt, während Guanin und Harnsäure fast vollständig ungelöst bleiben. Der Rückstand wird nun mit kohlens. Natron wiederholt ausgekocht und die vereinigten Lösungen mit essigs. Natron und dann mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Der aus Guanin und Harnsäure bestehende Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit mäſsig verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzt und die von der Harnsäure abfiltrirte Lösung verdampft, wo (harnsäurehaltiges) salzs. Guanin anschieſst. Das Guanin wird aus diesem Salz durch Kochen mit verdünntem Ammoniak abgeschieden, zur Zerstörung der Harnsäure in heiſser Salpetersäure gelöst und aus dem beim Erkalten sich absetzenden salpeters. Guanin die Base durch Ammoniak gefällt. — Beim Vermischen einer Lösung von salpeters. Silber und salpeters. Guanin entsteht ein flockiger Niederschlag, der aus heiſser Salpetersäure in verfilzten Nadeln krystallisirt. Die Verbindung hat die

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 151; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 389; Chem. Centr. 1861, 804; Phil. Mag. [4] XXII, 136; Ann. ch. phys. [3] LXII, 355; Compt. rend. LII, 1210, 1268; Rép. chim. pure III, 340. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 546.

Guanin. Formel $C_{10}H_6N_5O_2$, $AgNO_6$. Aus einer Lösung von Guanin in kochendem Barytwasser setzen sich beim Erkalten nadelförmige Prismen von *Guanin-Baryt*, $C_{10}H_3Ba_2N_5O_2$, ab, welche über Schwefelsäure undurchsichtig werden. Sarkin und Xanthin bilden entsprechende Silber- und Barytverbindungen. — Uebergiefst man Guanin mit Salzsäure von 1,10 spec. Gew. und fügt allmälig Krystalle von chlors. Kali zu (auf 20 Grm. Guanin in 2 bis 3 Tagen etwa 12 Grm.), bis unter schwacher Gasentwickelung die Base gelöst ist, verdampft dann die Lösung im Wasserbade und behandelt den breiartigen Rückstand mit Aetherweingeist, so erhält man eine Lösung, welche neben zuerst auskrystallisirender Parabansäure, $C_6H_2N_2O_6$, Oxalursäure, $C_6H_4N_2O_8$, Xanthin und Harnstoff, das salzs. Salz einer neuen Base, des *Guanidins*, enthält (1). Man erhält das letztere aus der verdünnten Mutterlauge der Parabansäure durch gelindes Erwärmen mit kohlens. Baryt und Vermischen der neutralen Lösung mit absolutem Alkohol. Der (aus oxalurs. Baryt, Xanthin-Baryt und Chlorbaryum bestehende) Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Es löst sich salzs. Guanidin, welches, nach Entfernung des Alkohols, durch Behandlung mit schwefels. Silberoxyd in schwefels. Salz umgewandelt wird. Nach der Ausfällung des überschüssigen Silbersalzes durch eine genau zureichende Menge von Chlorbaryum vermischt man das eingeengte Filtrat mit absolutem Alkohol, wo sich bald krystallinisch werdendes schwefels. Guanidin ausscheidet. Die alkalische Lösung enthält noch Harnstoff. Das aus dem schwefels. Salz durch Barytwasser abgeschiedene Guanidin bildet nach dem Verdunsten im leeren Raum eine krystallinische, stark alka-

(1) Die von Unger (Ann. Ch. Pharm. LIX, 69) als Zersetzungsproduct des Guanins durch Salzsäure und chlors. Kali beschriebene Ueberharnsäure (mit der unsicheren Formel $C_{10}H_6N_4O_8$) erhielt Strecker nur zuweilen und in sehr kleiner Menge.

Guanin.

lische und ätzend schmeckende Masse, welche an der Luft zerfliefst und Kohlensäure anzieht. Das Platindoppelsalz, $C_2H_5N_3$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln oder Säulen. Das *kohlens. Guanidin*, $C_2H_5N_3$, HO, CO_2, erhält man durch Verdunsten der Base an der Luft oder durch Zersetzung des schwefels. Salzes mit kohlens. Baryt. Es krystallisirt in Quadratoctaëdern oder in quadratischen Säulen mit den Flächen ∞P, $0P$, $\infty P \infty$ und P, ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol, luftbeständig und entwickelt über 125° Wasser, Kohlensäure und kohlens. Ammoniak, neben einem weifsen, schwer flüchtigen Sublimat, während ein gelber mellonartiger Rückstand bleibt. Die alkalisch reagirende Lösung des kohlens. Guanidins fällt Kalk-, Baryt- und Silbersalze weifs. *Saures oxals. Guanidin*, $C_2H_5N_3$, $C_4H_2O_8 + 2HO$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle; das schwefels. Salz ist ebenfalls krystallisirbar, in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich; das salzs. Salz krystallisirt schwierig in feinen Nadeln; das salpeters. Salz bildet in kaltem Wasser schwer lösliche prismatische Krystalle, welche beim Erhitzen mit Salpetersäure in salpeters. Harnstoff überzugehen scheinen. Für die Bildung des Guanidins neben Parabansäure (als den Hauptproducten) giebt Strecker die Gleichung $C_{10}H_5N_5O_2 + 2HO + 6O = C_6H_2N_2O_6 + C_2H_5N_3 + C_2O_4$, und für die des Xanthins, welches nur in geringer Menge auftritt, die Gleichung $C_{10}H_5N_5O_2 + 3O = C_{10}H_4N_4O_4 + HO + N$. Die Constitution des nach seinen Zersetzungsproducten dem Cyanamid und auch dem Methyluramin von Dessaignes (1) verwandten Guanidins läfst sich ausdrücken durch die Formel :

Guanidin	*Methyluramin*
$\left.\begin{matrix}C_2N\\H_5\end{matrix}\right\}N_2 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N\\\left.H_3\right\}N\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_2N\\C_2H_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_2.$

(1) Jahresber. f. 1855, 730.

Guanin.

Wie das Guanin neben Guanidin Parabansäure liefert, so giebt das Kreatin neben Methyluramin Oxalsäure und auch unter anderen Bedingungen die von Dessaignes (1) untersuchte, als *Methylparabansäure* zu bezeichnende Verbindung $C_8H_4N_2O_4$. Für die Paraban- und Methylparabansäure giebt Strecker die Formeln :

Parabansäure $\left.\begin{array}{c} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2$ *Methylparabansäure* $\left.\begin{array}{c} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H \,.\, C_2H_3 \end{array}\right\} N_2.$

Da das Kreatin mit Barythydrat sich in Harnstoff und Sarkosin spaltet, letzteres aber *Methylglycocoll* ist, so ergeben sich für Kreatin, Kreatinin und Guanin die Formeln, deren Beziehungen zu einander leicht verständlich sind.

Kreatin

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{c} C_2N \\ H_2 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{c} C_4H_2O_2 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{c} C_2H_3 \\ H_2 \end{array}\right\} O_2 \end{array} = \left.\begin{array}{c} C_2N \\ C_4H_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N_2 \\ O_2 \end{array}$$

Kreatinin

$$\left.\begin{array}{c} C_2N \\ C_4H_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2$$

Guanin

$$\left.\begin{array}{c} C_4N_2 \\ C_2N \\ C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2.$$

Bezüglich des durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin entstehenden *Xanthins* (2) giebt Strecker an, dafs Er nach seinen neueren Versuchen die Identität dieses künstlichen Xanthins mit dem im thierischen Organismus vorhandenen nicht bezweifle (3). Zur Darstellung des Xanthins empfiehlt Er, die Lösung des Guanins in starker Salpetersäure kochend mit salpetrigs. Kali zu versetzen, bis eine starke Entwickelung von rothen Dämpfen stattfinde, sodann viel Wasser zuzufügen und den ausgefällten gelben Körper in heifsem Ammoniak zu lösen. Diese Lösung wird so lange mit Eisenvitriol versetzt, bis schwarzes Eisenoxyduloxyd niederfällt, das (viel freies Ammoniak enthaltende) Filtrat zur Trockne verdampft, das schwefels. Ammoniak mit kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand nochmals in kochendem Ammoniak gelöst und die Lösung

(1) Jahresber. f. 1855, 733. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 546. — (3) Vgl. Städeler, Jahresber. f. 1859, 608.

wieder verdunstet, wo das Xanthin zurückbleibt. 1 Th. des so bereiteten Xanthins löste sich in 1310 Th. kochenden Wassers; der ungelöste Antheil erforderte 1380 Th. Das aus einer alkalischen Lösung durch Essigsäure ausgefällte Xanthin ist weit löslicher; 1 Th. erfordert 396 bis 570 Th. kochenden und 2120 Th. kalten Wassers. Das Xanthin ist, wie schon Städeler beobachtete, theilweise sublimirbar.

Theobromin.

Die Homologie des Xanthins, Theobromins und Caffeïns, sowie gewisse Aehnlichkeiten ihrer Eigenschaften veranlafsten Strecker (1) zu Versuchen, das Xanthin in Theobromin und das Theobromin in Caffeïn zu verwandeln. Versetzt man eine Auflösung von Theobromin in Ammoniak mit salpeters. Silberoxyd, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, dessen ammoniakalische Lösung bei längerem Kochen körnig-krystallinisches Theobrominsilber, $C_{14}H_7AgN_4O_4$ (bei 160° getr.) absetzt. Erhitzt man diese Silberverbindung 24 Stunden mit wasserfreiem Jodmethyl auf 100°, so entsteht Jodsilber und der erkaltete Röhreninhalt tritt an heifsen Alkohol *Caffeïn* ab, welches aus Wasser umkrystallisirt der Formel $C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2HO$ entspricht. Es verliert bei 100° und an trockener Luft den ganzen Wassergehalt (8,5 pC.), verdampft in höherer Temperatur und schmilzt wie das natürliche bei 234 bis 235°. Die Umwandlung des Theobromins in Caffeïn ergiebt sich aus der Gleichung: $C_{14}H_7AgN_4O_4 + C_2H_3J = C_{16}H_{10}N_4O_4 + AgJ$. Durch Behandlung der Silberverbindung des Xanthins mit Jodmethyl entsteht nach Strecker's vorläufiger Angabe ein mit dem Theobromin isomerer, in den Eigenschaften aber verschiedener Körper.

Für das Xanthin, Theobromin und Caffeïn ergeben sich mit Berücksichtigung ihres Verhaltens die Formeln:

Xanthin

$$\begin{matrix} C_4N_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} C_4N_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2. \end{matrix}$$

Theobromin

$$\begin{matrix} C_4N_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ H, C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_4N_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_6H_4O_2 \\ H, C_2H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2. \end{matrix} \end{matrix}$$

(1) In der S. 528 angef. Abhandl.

Caffeïn

$$\left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ 2\,C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2N \\ C_6H_4O_2 \\ 2\,C_2H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ O_2. \end{matrix}$$

Kreatin, Kreatinin, Glycocoll, Guanin und Xanthin enthalten hiernach die nämlichen Atomgruppen als Radicale, nämlich Cyan, Glycolyl, Carbonyl, Methyl und Wasserstoff; Theobromin und Caffeïn enthalten statt des Glycolyls das Radical der Milchsäure (Lactyl). In ähnlicher Weise lassen sich auch die Elemente der Harnsäure gruppiren.

Caffeïn. Aus dem Caffeïn bildet sich, nach Strecker (1), durch Behandeln mit Barytwasser eine neue Base, das *Caffeïdin* $C_{14}H_{12}N_4O_2$. Erhitzt man Caffeïn mit Barytwasser zum Sieden, so scheidet sich kohlens. Baryt ab, während Methylamin und etwas Ammoniak sich entwickeln. Verdampft man die Lösung nach Entfernung des Baryts durch überschüssige Schwefelsäure, so bilden sich farblose prismatische Krystalle von *schwefels. Caffeïdin*, $C_{14}H_{14}N_4O_4$, S_2O_6. Die durch kohlens. Baryt daraus abgeschiedene Base ist amorph, zerfließlich, leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Kali amorph gefällt. Bei der Umwandlung des Caffeïns in Caffeïdin, nach der Gleichung $C_{16}H_{10}N_4O_4 + H_2O_2 = C_{14}H_{12}N_4O_2 + C_2O_4$ findet ein Austausch von 1 Aeq. Carbonyl, C_2O_2, gegen 2 At. Wasserstoff statt. Methylamin, Ammoniak und eine Cadmiumsalze krystallinisch fällende Säure sind secundäre Producte.

Cholestrophan. Das aus Caffeïn durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chlor entstehende, von Gerhardt schon als zweifach-methylirte Parabansäure betrachtete *Cholestrophan*, $C_{10}H_6N_2O_6$, läßt sich nach Strecker (2) aus Parabansäure ebenfalls künstlich darstellen. Die aus einer Lösung von Parabansäure auf Zusatz von salpeters. Silber und et-

(1) Compt. rend. LII, 1269; Rép. chim. pure III, 344. — (2) In der S. 528 angef. Abhandl.

was Ammoniak niederfallende Silberverbindung $C_6Ag_2N_2O_6 + HO$, wird bei 130 bis 140° wasserfrei und zersetzt sich dann, mit Jodmethyl 24 Stunden auf 100° erhitzt, in Jodsilber und in Cholestrophan, welches aus heifsem Wasser in silberglänzenden Blättern krystallisirt. Für die Parabansäure und das Cholestrophan gibt Strecker die Formeln :

Parabansäure $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ *Cholestrophan* $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}N_2$,

Während aus Harnsäure, Guanin und Xanthin durch Oxydationsmittel Parabansäure entsteht, erhält man aus Caffeïn Dimethylparabansäure, aus Kreatin (und wahrscheinlich auch aus Theobromin) Methylparabansäure.

Diphenylparabansäure.

Das schwach basische, in Säuren lösliche Dicyanomelanilin, $C_{30}H_{13}N_5$, welches in Berührung mit wässerigen Säuren unter Bildung von Melanoximid und Ammoniak nach der Gleichung $C_{30}H_{13}N_5 + 2H_2O_2 + 2HCl = C_{30}H_{11}N_3O_4 + 2NH_4Cl$ zerfällt (1), erleidet nach A. W. Hofmann (2) in weingeistiger Lösung mit Säuren eine davon verschiedene Umwandlung. Die siedende Lösung setzt beim Erkalten prachtvolle Nadeln eines indifferenten Körpers von der Formel $C_{30}H_{10}N_2O_6$ ab, während ebenfalls ein Ammoniaksalz in Lösung bleibt : $C_{30}H_{13}N_5 + 3H_2O_2 + 3HCl = C_{30}H_{10}N_2O_6 + 3NH_4Cl$. Das Melanoximid, welches zwischen dem Dicyanomelanilin und diesem neuen Körper steht, verhält sich ganz ähnlich. Einige Minuten mit einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure gekocht, entsteht eine Lösung, welche beim Erkalten zu Nadeln erstarrt: $C_{30}H_{11}N_3O_4 + H_2O_2 + HCl = C_{30}H_{10}N_2O_6 + NH_4Cl$. Die neue Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether; beim Sieden mit Kali

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 362. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 275; Compt. rend. LII, 1059; Rép. chim. pure III, 347; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 407; Chem. Centr. 1861, 734.

zerfällt sie in Kohlensäure, Oxalsäure und Phenylamin: $C_{30}H_{10}N_2O_6 + 4KHO_2 = C_2K_2O_6 + C_4K_2O_8 + 2C_{12}H_7N$.

Sie ist demnach Carbonyloxalyldiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ C_4O_4'' \\ (C_{12}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2$, oder Diphenylparabansäure. — Hofmann fand ferner, daſs Cyanamid Cyan aufnimmt, unter Bildung eines gelblichen amorphen Pulvers, welches beim Erhitzen mit Säuren eine aus heiſsem Wasser in langen und dünnen Nadeln krystallisirende, aber von Parabansäure vollkommen verschiedene Verbindung liefert. Es lieſs sich erwarten, daſs aus der Verbindung des Cyans mit Cyanamid $C_2N, H_2N + 2C_2N$ nach der Gleichung: $C_6H_2N_4 + 3H_2O_2 + HCl = C_6H_2N_2O_6 + 2NH_4Cl$, Parabansäure gebildet würde.

Kreatin. Von der S. 526 erwähnten Ansicht ausgehend, daſs das Kreatin eine Verbindung von Cyanamid mit Methylglycocoll sei, hat Strecker (1) das Verhalten des Cyanamids zu Glycocoll untersucht. Ueberläſst man die wässerige, mit etwas Ammoniak versetzte Lösung beider Körper einige Tage sich selbst, so setzen sich farblose Krystalle von der Formel $C_6H_7N_3O_4$ ab, woraus sich ergiebt, daſs dieser neue, dem Kreatin homologe Körper, das *Glycocyamin*, durch directe Verbindung von Glycocoll und Cyanamid entsteht. Das Glycocyamin löst sich in 126 Th. kalten Wassers; es ist löslicher in heiſsem Wasser und in Säuren, unlöslich in Alkohol. Das salzs. Salz, $C_6H_7N_3O_4$, HCl, krystallisirt leicht in rhomboïdalen Prismen und bildet mit Platinchlorid die bei 100° wasserfrei werdende Verbindung $C_6H_7N_3O_4, HCl, PtCl_2 + 3HO$. In dem Glycocyamin läſst sich 1 Aeq. Wasserstoff durch Metalle ersetzen. Beim Kochen mit essigs. Kupfer bildet sich ein hellblauer Niederschlag von der Formel $C_6H_6CuN_3O_4$; auch mit Quecksilber- und anderen Metallsalzen bilden sich Niederschläge. — Mit salzs. Gas verbindet sich das

(1) Compt. rend. LII, 1212; Rép. chim. pure III, 342.

Glycocyamin ohne Abscheidung von Wasser. Schmilzt man aber die Verbindung bei 160° so tritt 1 Mol. (2HO) Wasser aus und der Rückstand enthält das salzs. Salz einer neuen Base, des *Glycocyamidins.* Das salzs. Salz, $C_6H_5N_3O_2$, HCl, ist leicht löslich in Wasser und bildet mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirbares Doppelsalz von der Formel $C_6H_5N_3O_2$, HCl, $PtCl_2$ + 2HO. Das durch Kochen des salzs. Salzes mit Bleioxydhydrat abgeschiedene Glycocyamidin ist leicht löslich in Wasser, reagirt alkalisch, krystallisirt in Blättchen und bildet mit Chlorzink eine schwer lösliche nadelförmige Verbindung. Glycocyamin und Glycocyamidin entsprechen dem Kreatin und Kreatinin und sind mit diesen homolog. Alanin und Leucin gehen mit Cyanamid ebenfalls Verbindungen ein.

Nicotin. Nicotin verbindet sich, nach H. Will (1), mit Chlorbenzoyl unter starker Erhitzung zu einer zähen, auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch werdenden Masse. Eine Lösung beider in wasserfreiem Aether scheidet beim Vermischen dieselbe zähflüssige Verbindung aus, welche aber unter dem Aether nach einiger Zeit zu weifsen wawellitähnlichen, an feuchter Luft zerfliefslichen Kugeln erstarrt. Nach Will's Analyse läfst sich die Verbindung betrachten als salzs. Benzoylnicotin $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$, HCl, oder wahrscheinlicher als Chlorbenzoylnicotylammonium, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7'''\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$, Cl. Letztere Formel wäre, wenn man das Nicotin für ein tertiäres Diamin hält, zu verdoppeln.

Sparteïn. E. J. Mills (2) bestätigt für das Sparteïn die von Stenhouse (3) gegebene Formel, nur verdoppelt Er dieselbe. Das Sparteïn ist demnach $C_{30}H_{26}N_2$ und mit dem Nicotin,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 206; J. pr. Chem. LXXXIV, 249; Chem. Centr. 1861, 944; Rép. chim. pure IV, 46. — (2) Chem. News V, 287; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 6; ausführlich Chem. Soc. Qu. J. XV, 1; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 71; Chem. Centr. 1862, 700. — (3) Jahresber. f. 1851, 572.

$C_{20}H_{14}N_2$, homolog. Die auf dem von Stenhouse angegebenen Wege erhaltene Base trocknet man am besten durch Destillation über Natrium im Wasserstoffstrome. Die Salze mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sind leicht löslich, nicht krystallisirbar, bilden aber mit Chlor- und Jodzink krystallisirbare Verbindungen; das Platindoppelsalz krystallisirt aus heifser Salzsäure und hat die Formel $C_{30}H_{26}N_2, 2HCl, 2PtCl_2 + 2H_2O_2$; das Golddoppelsalz ist $C_{30}H_{26}N_2, HCl, AuCl_3$. Mit Jodäthyl auf 100° erhitzt entsteht aus dem Sparteïn eine äthylirte Verbindung von der Formel $C_{30}H_{27}(C_4H_5)N_2J_2$, welche in Nadeln krystallisirt, sich leicht in heifsem Wasser und Alkohol löst, durch Kalihydrat nicht zersetzt wird und durch Silberoxyd in eine Ammoniumbase übergeht, deren salzs. Salz mit Chlorzink sich verbindet. Die Ammoniumbase liefert, von neuem mit Jodäthyl behandelt, eine in Wasser wenig lösliche diäthylirte Verbindung von der Formel $C_{30}H_{26}(C_4H_5)_2N_2J_2$.

Aribin. R. Rieth hat nach einer vorläufigen Mittheilung von Wöhler (1) in der Rinde eines brasilianischen, mit den Cinchoneen wahrscheinlich verwandten Baumes, *Araribe rubra Mart.*, eine neue organische Base, das *Aribin*, aufgefunden. Die äufserlich graue, innen purpurrothe Rinde wird als Farbmaterial zum Rothfärben der Wolle angewendet. Zur Darstellung der Base wird die zerkleinerte Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft und die auf etwa $^1/_{10}$ ihres Volums verdampften Auszüge mit kohlens. Natron nahe gesättigt und mit überschüssigem essigs. Blei gefällt, wodurch der gröfste Theil des mit ausgezogenen rothen Farbstoffs niedergeschlagen wird. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit (wobei mit dem Schwefelblei der Rest des Farbstoffs niederfällt) und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Aribin

(1) Nachrichten von der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1861, 201; Ann. Ch. Pharm. CXX, 247; Chem. Centr. 1861, 903; Ann. ch. phys. [3] LXIV, 485; Rép. chim. pure IV, 287.

durch kohlens. Natron als braunes Coagulum gefällt. Man schüttelt nun die ganze Masse wiederholt mit Aether und behandelt dann die abgehobene ätherische Lösung mit Salzsäure, wo das salzs. Aribin gefällt wird, während der gröfsere Theil der färbenden Materien gelöst bleibt. Von dem letzten Rest der letzteren befreit man das salzs. Salz durch überschüssige concentrirte Salzsäure, worin es unlöslich ist. Durch Fällen der Base mit kohlens. Natron und wiederholtes Krystallisiren aus Aether erhält man sie rein. Das Aribin krystallisirt in zwei Formen, mit und ohne Krystallwasser. Das wasserfreie bildet ziemlich grofse Rhombenoctaëder, das wasserhaltige lange schmale, meist hohle Prismen, die an der Luft unter Verlust des Wassers weifs werden. Das wasserfreie erhält man, wenn die Aetherlösung bei Siedhitze verdunstet wird, das wasserhaltige beim freiwilligen Verdunsten an der Luft. Der Wassergehalt beträgt 29,03 pC. oder 16 Aeq. Das Aribin ist wenig löslich in Wasser, reagirt alkalisch und schmeckt stark bitter; es schmilzt bei 229°, erstarrt wieder krystallinisch und verflüchtigt sich bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{46}H_{20}N_4$. Das salzs. Salz krystallisirt in glänzenden Prismen, ist in Wasser leicht löslich, in Salzsäure unlöslich. Alkalien fällen die Base als weifsen Niederschlag, der in der Wärme rasch krystallinisch wird. Das Platinsalz ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. Von Gerbsäure wird die Base nicht gefällt.

Chinin.

Rabourdin (1) extrahirt zur Darstellung von Chinin die gepulverte Rinde durch Deplacirung kalt mit 3procentiger Salzsäure und fällt den Auszug mit ätzendem Natron. Das ausgeschiedene Chinin wird mit wenig Wasser gewaschen und daraus die Base durch eine zur Lösung ungenügende Menge von Salzsäure ausgezogen und dann

(1) J. pharm. [3] XXXIX, 408; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 219.

Chinin. die farblose Lösung mit Ammoniak gefällt. Oder man behandelt den Niederschlag mit einem geringen Säureüberschufs und fällt dann (wie bei der von Rabourdin früher (1) mitgetheilten Bestimmung des Chinins) durch vorsichtigen Ammoniakzusatz zuerst die färbenden Materien, dann die reine Base aus. In ähnlicher Weise empfiehlt Rabourdin jetzt auch den Gehalt der Rinde an Chinin zu ermitteln.

A. Andreä (2) findet für die Zusammensetzung des harns. Chinins, nach einem ziemlich unsicheren analytischen Verfahren, die Formel $C_{20}H_{12}NO_2 + C_5HN_2O_3 + 4HO$. Das Salz war durch Kochen von Chininhydrat mit $1^1/_2$ Th. Harnsäure und 150 Th. Wasser dargestellt. Aus dem heifsen Filtrat schied sich ein weifses Pulver ab, welches unter dem Mikroscop abgestumpfte Prismen erkennen liefs. 1 Th. dieses harns. Chinins löste sich in 855 Th. kalten und 36,2 Th. kochenden Wassers, in 1580 Th. kalten und in 45,3 Th. kochenden Alkohols von 0,823 spec. Gew. und in 2125 Th. Aether. Elderhorst erhielt früher (3) das harns. Chinin bei Anwendung von überschüssiger Base als amorphe blätterige Masse.

J. Jobst und O. Hesse (4) haben den Wassergehalt des neutralen schwefels. Chinins wiederholt und genau bestimmt. Das an der Luft bei 8 bis 15°, oder über verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säurehydrat und 3,2 bis 3,5 Vol. Wasser) getrocknete Salz ist $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8 + 15\,HO$ (berechn. 15,32 pC. Wasser). Ueber concentrirter Schwefelsäure verliert das Salz sehr leicht einen Theil seines Krystallwassers und entspricht dann der Formel $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8 + 4\,HO$ (mit 4,6 pC. Wasser); bei 110 bis 120° entweicht der ganze Wassergehalt. An feuchter Luft nimmt das wasserfreie Salz

(1) Jahresber. f. 1850, 616. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 382. — (3) Jahresber. f. 1850, 419. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 361; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 309; Ann. ch. phys. [3] LXIV, 364; Rép. chim. pure IV, 706.

sehr rasch wieder 4 At. Wasser auf. Aus einer Lösung der wasserhaltigen Verbindung in 40 Th. Alkohol von 0,852 spec. Gew. krystallisirt das Salz mit 4 At. Wasser in weifsen, dem gewöhnlichen schwefels. Chinin ähnlichen Nadeln. 1 Th. wasserfreies Salz löst sich bei 6 bis 9° in 788 bis 793 Th. Wasser und in 100 bis 115 Th. Alkohol von 0,852 spec. Gewicht.

Atropin.

H. Ludwig (1) hat gefunden, dafs das Atropin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und zweifach-chroms. Kali unter Bildung von Benzoësäure zersetzt wird. Die grün gewordene Lösung entwickelt nach dem Uebersättigen mit Kali eine flüchtige, nach Häringslake riechende Base. Schon beim Verbrennen des Atropins an der Luft zeigen die Dämpfe einen Geruch nach Benzoësäure.

Solanin.

C. Zwenger und A. Kind (2) haben die ausführlicheren Resultate ihrer Untersuchung über das Solanin mitgetheilt, von welcher Base Sie schon früher (3) angaben, dafs sie durch Kochen mit Säuren in Traubenzucker und in eine neue Base, das Solanidin, gespalten werde. O. Gmelin (4) bestätigte dieses Verhalten, nur bezweifelte Er den Stickstoffgehalt des Solanins. Das von Zwenger und Kind verwendete Solanin war nach Reuling's (5) Verfahren durch Auskochen der frischen Kartoffelkeime mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser dargestellt. Die rasch abgeprefste Flüssigkeit wird warm mit Ammoniak gefällt und der getrocknete Niederschlag kochend mit Alkohol ausgezogen. Das beim Erkalten sich ziemlich vollständig ausscheidende Solanin wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis es in kalter Salzsäure ohne Trübung sich löst. Frische, kürzere, nicht zu lang entwickelte Kartoffelkeime liefern die gröfste Ausbeute.

(1) Arch. Pharm. [2] CVII, 129. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 129; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXIII, 377; Chem. Centr. 1861, 601. — (3) Jahresber. f. 1859, 402. — (4) Jahresber. f. 1859, 402 f. — (5) Ann. Ch. Pharm. XXX, 225.

Solanin. Das Solanin ist wenig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol löslich und daraus in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirend, welche unter dem Mikroscop als rechtwinkelige vierseitige Prismen erscheinen. In Wasser und Aether ist es fast unlöslich; Alkalien fällen es aus der Lösung in Säuren vollständig als weifsen, gelatinösen Niederschlag. Es schmeckt schwach bitter, etwas brennend, schmilzt bei etwa 235° zu einer gelblichen, amorph erstarrenden Masse, riecht bei stärkerem Erhitzen nach verbranntem Zucker und liefert bei der trockenen Destillation neben sauer reagirenden empyreumatischen Producten vorzugsweise Solanidin, welches aus der weingeistigen Lösung durch Ammoniak fällbar ist. Durch Kochen mit Kalilauge wird das Solanin nicht zersetzt; es reducirt beim Erhitzen salpeters. Silberoxyd und Goldchlorid, aber nicht eine alkalische Kupferoxydlösung. Es reagirt äufserst schwach alkalisch und bildet mit Säuren neutrale oder auch saure, leicht lösliche Salze. Die neutralen Salze reagiren schwach sauer, schmecken bitter, stark brennend, lösen sich leicht in Alkohol, bilden beim Verdunsten dieser Lösung gallertartige Massen und sind fast unlöslich in Aether. Die verdünnte wässerige Lösung zersetzt sich, namentlich beim Erwärmen, unter Ausscheidung von Solanin; nur das saure schwefels. Salz macht hiervon eine Ausnahme. Concentrirte Salpetersäure bildet mit dem Solanin eine farblose, vorübergehend bläulichroth werdende, zuletzt braunes Harz abscheidende Lösung. Beim Erwärmen oder Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet sich das Solanin sehr leicht, indem ein in verdünnter Säure schwer lösliches Solanidinsalz krystallinisch sich ausscheidet, während Zucker in Lösung bleibt. Eine kalt bereitete Lösung von Solanin in concentrirterer Säure setzt beim Stehen einen voluminösen gelblichen Niederschlag ab, die Salze zweier neuen Basen, welche aus dem Solanidin durch die Einwirkung der concentrirten Säuren entstehen. Auch Oxalsäure bewirkt die Spaltung des

Solanin.

Solanins, aber nicht Essigsäure. Zwenger und Kind berechnen aus ihren Analysen für das Solanin die Formel $C_{86}H_{70}NO_{32}$ und erklären die Differenzen in den von ihnen und von O. Gmelin erhaltenen Zahlen durch eine Beimengung von Solanidin in der von Gmelin untersuchten Base. *Salzs. Solanin*, $C_{86}H_{70}NO_{32}$, HCl, erhält man durch Auflösen der Base in Weingeist und Salzsäure und wiederholtes Ausfällen mit Aether als gelatinösen, gummiartig eintrocknenden Niederschlag. Das in ähnlicher Weise dargestellte *saure schwefels. Solanin*, $C_{86}H_{70}NO_{32}$, 2 HO, $2\,SO_3$, ist ebenfalls amorph und mit stark saurer Reaction leicht in Wasser löslich. Das neutrale Salz, $C_{86}H_{70}NO_{32}$, HO, SO_3, erhält man aus dem sauren Salz durch Behandeln mit überschüssigem Solanin und Verdunsten unter der Luftpumpe als gummiartige Masse, deren verdünnte wässerige Lösung leicht unter Ausscheidung von Solanin zersetzt wird. Das Platindoppelsalz, $C_{86}H_{70}NO_{32}$, HCl, $PtCl_2$, ist eine in heifsem Wasser, leichter noch in Weingeist lösliche, gelbe amorphe Masse, welche nur rein erhalten wird, wenn man die mit Platinchlorid vermischte Auflösung des salzs. Solanins in Weingeist mit Aether versetzt und den flockigen Niederschlag wiederholt aus seiner weingeistigen Lösung mit Aether ausfällt. *Oxals. Solanin*, $2\,C_{86}H_{70}NO_{32}$, 2 HO, $C_4O_6 + 14\,HO$, erhält man beim Verdunsten der Lösung der Base in wässeriger Oxalsäure in weifsen krystallinischen, mit amorphem Salz gemengten Krusten, deren wässerige Lösung beim Kochen Solanin ausscheidet. Das Salz verliert den (nicht sicher ermittelten) Gehalt an Krystallwasser bei 100°. Essigs. Solanin läfst sich im festen Zustand nicht unzersetzt darstellen. — Das Solanidin erhält man am vortheilhaftesten durch Kochen von Solanin mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen des niederfallenden salzs. Salzes mit Wasser und Umkrystallisiren desselben aus der weingeistigen, mit Aether vermischten Auflösung. Die weingeistige Lösung des salzs. Solanidins wird dann durch Ammoniak gefällt

Solanin. und der Niederschlag zuerst aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt. Um den neben Solanidin auftretenden Zucker gewinnen zu können, kocht man die Lösung des Solanins in sehr verdünnter Schwefelsäure, bis sie unter Trübung gelblich wird, läfst erkalten, wascht das krystallinisch ausgeschiedene schwefels. Salz mit Wasser und digerirt es dann in schwachem Weingeist gelöst mit kohlens. Baryt. Die Lösung enthält dann den Zucker; dem mit Wasser ausgewaschenen unlöslichen Theil entzieht man das freie Solanidin mit heifsem absolutem Alkohol, wo sich die Base beim Erkalten in weifsen undeutlichen Krystallen abscheidet, die aus Aether umzukrystallisiren sind. Das Solanidin ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser; es krystallisirt in langen farblosen, seideglänzenden Nadeln, aus Aether auch in derberen Krystallen, die unter der Loupe vierseitige Prismen darstellen. Die Lösung schmeckt bitter, etwas adstringirend. Beim raschen Erhitzen schmilzt es über 200° und sublimirt dann fast unzersetzt; bei langsamem Erhitzen zersetzt es sich leichter. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Alkalien oder Ammoniak amorph gefällt. Es erleidet von kochender Kalilauge keine Veränderung, reducirt weder Goldchlorid, noch salpeters. Silberoxyd, noch eine alkalische Kupferoxydlösung. Mit concentrirterer Schwefelsäure bildet das Solanidin allmälig eine dunkelrothe Lösung, welche zwei neue durch Wasser ausfällbare Basen enthält. Mit verdünnterer Schwefelsäure zeigt das Solanidin (und auch das Solanin) namentlich bei Zusatz von etwas Alkohol eine vorübergehende bläulich rothe Färbung, durch welche kleine Mengen der Base erkennbar sind. Das Solanidin hat nach der Analyse von Zwenger und Kind die Formel $C_{50}H_{40}NO_2$ (1). Es re-

(1) Es liegt auf der Hand, dafs die wahre Formel des Solanidins und folglich auch die des Solanins 1 At. Wasserstoff mehr oder weniger, also eine unpaare Anzahl von Wasserstoffatomen enthält. Die vorliegenden Analysen gestatten keine sichere Entscheidung.

agirt etwas stärker alkalisch als das Solanin, bildet neutrale und saure, meist krystallisirbare, bitter schmeckende, in Wasser und in Säuren schwerlösliche Salze. Das *salzs. Solanidin*, $C_{50}H_{40}NO_2$, HCl, aus der Lösung der Base in salzsäurehaltigem Weingeist ausgefällt und durch langsames Verdunsten aus Weingeist umkrystallisirt, bildet rhombische Säulen mit Endfläche, ist fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser und in Salzsäure, leicht löslich in Alkohol und in der Hitze unzersetzt flüchtig. Das in ähnlicher Weise dargestellte salpeters. Salz krystallisirt in büschelförmig gruppirten, nadelförmigen Säulen. Das schwefels. Solanidin (nach der Analyse ein Gemenge von neutralem und saurem Salz) ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich und wird theils in feinen Nadeln, als krystallinisches Pulver oder amorph erhalten. Das Platindoppelsalz, $C_{50}H_{40}NO_2$, HCl, $PtCl_2$, scheidet sich in gelblichen Flocken aus, wenn die Lösung des Solanidins in salzsäurehaltigem Weingeist mit Platinchlorid versetzt und in kaltes Wasser gegossen wird. Der bei der Zersetzung des Solanins gebildete und aus der schwefelsäurefreien Lösung nach längerem Stehen krystallisirende Zucker ist Traubenzucker, nach der Analyse $C_{12}H_{14}O_{14}$. Die Spaltung des Solanins durch Säuren in Solanidin und Zucker entspricht demnach der Gleichung $C_{86}H_{70}NO_{32} + 6\,HO = C_{50}H_{40}NO_2 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}$. 100 Th. Solanin müfsten sonach 63 Th. Zucker liefern; O. Gmelin fand 65,2 pC.

Narcotin.

A. Matthiessen und G. C. Foster (1) berechnen aus einer gröfseren Zahl von Analysen für das Narcotin die Formel $C_{44}H_{23}NO_{14}$, statt der früher allgemein angenommenen $C_{46}H_{25}NO_{14}$. Auch bei Verarbeitung gröfserer

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 55; Phil. Mag. [4] XXII, 398; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 330; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 226; Bull. soc. chim. 1861, 22; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXII, 238; Rép. chim. pure III, 282.

Narcotin. Mengen von Narcotin liefs sich keine Veränderung in der Zusammensetzung wahrnehmen; es enthielt demnach kein Gemisch verschiedener Narcotine, deren Existenz von Wertheim und Hinterberger (1) wahrscheinlich gemacht worden ist. Für das Cotarnin nehmen Sie, als Resultat der Analyse, die Formel $C_{24}H_{13}NO_6$ an; die Spaltung des Narcotins durch Oxydationsmittel in Opiansäure und Cotarnin entspricht alsdann der Gleichung: $C_{44}H_{23}NO_{14} + O_2 = C_{20}H_{10}O_{10} + C_{24}H_{13}NO_6$. — Erhitzt man Opiansäure mit starker Jodwasserstoffsäure, so bildet sich viel Jodmethyl neben einer nicht flüchtigen, leicht veränderlichen Substanz. Jod wird dabei nicht frei. Mit starker Kalilauge erhitzt spaltet sich die Opiansäure nach der Gleichung $2C_{20}H_{10}O_{10} = C_{20}H_{10}O_8 + C_{20}H_{10}O_{12}$ in Meconin und in Hemipinsäure, ohne Bildung anderer Producte. Das Meconin zersetzt sich mit Jodwasserstoffsäure in ähnlicher Weise wie die Opiansäure in Jodmethyl und einen leicht veränderlichen Körper; die Hemipinsäure liefert dagegen, mit starker Jodwasserstoffsäure nahe auf den Siedepunkt der letzteren erhitzt, neben Jodmethyl und Kohlensäure eine Säure von der Formel $C_{14}H_6O_8$, wahrscheinlich nach der Gleichung : $C_{20}H_{10}O_{12} + 2HJ = 2C_2H_3J + C_{14}H_6O_8 + C_2O_4$. Die Säure $C_{14}H_6O_8$ ist wahrscheinlich identisch mit Hesse's Carbohydrochinonsäure (2); sie ist leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, reagirt sauer und krystallisirt in Nadeln, welche 14,8 pC. Wasser enthalten. Sie bräunt sich beim Erhitzen für sich, noch rascher in wässeriger Lösung, reducirt ammoniakalische Silberlösung und färbt sich mit Eisenchlorid blau, welche Farbe durch Ammoniaküberschufs in Blutroth übergeht. — Erwärmt man Cotarnin gelinde mit sehr verdünnter Salpetersäure, so bildet sich neben salpetersaurem Methylamin eine neue stickstofffreie

(1) Jahresber. f. 1851, 469. — (2) Jahresber. f. 1860, 280.

Narcotin.

Säure, die *Cotarninsäure* $C_{22}H_{12}O_{10}$, nach der Gleichung : $C_{24}H_{13}NO_6 + 2H_2O_2 + NHO_6 = C_{22}H_{12}O_{10} + C_2H_5N, NHO_6$. Matthiessen und Foster vermuthen, das von Anderson (1) als Zersetzungsproduct des Narcotins erhaltene Opianylhydrat sei nichts anderes als Cotarninsäure. Anderson's Analysen entsprechen wenigstens der Zusammensetzung der letzteren. Die Cotarninsäure ist leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Sie reagirt stark sauer, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und wird durch essigs. Blei und salpeters. Silber gefällt. Das Silbersalz ist $C_{22}H_{10}Ag_2O_{10}$. Drückt man die Constitution der Cotarninsäure durch die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{22}H_{10}O_6)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ aus, so ist das Cotarnin Methylcotarnimid = $\left.\begin{matrix}(C_{22}H_{10}O_6)''\\(C_2H_3)\end{matrix}\right\}N$. Nach der von Matthiessen und Foster angenommenen Formel enthält das Narcotin die Elemente des Cotarnins und Meconins :

$$\underset{Narcotin}{C_{44}H_{23}NO_{14}} = \underset{Cotarnin}{C_{24}H_{13}NO_6} + \underset{Meconin}{C_{20}H_{10}O_8}.$$

Diese Formeln sind die von Wertheim und Hinterberger für Methylnarcotin und Methylcotarnin gegebenen, und nachstehendes Verhalten des Narcotins bietet wohl den Schlüssel für die Bildung der von diesen Chemikern bei der Destillation von Narcotin mit Kali beobachteten flüchtigen Basen (C_4H_7N und C_6H_9N). Destillirt man Narcotin (20 Th.) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so erhält man eine reichliche Menge (19 Th.) Jodmethyl (auf 1 At. der Base nahe 3 At.). Das Narcotin enthält demnach 3 At. Methyl, und es wäre möglich, dafs bei der Destillation der Base mit Kali, je nach den Bedingungen des Versuchs, Trimethylamin, Dimethylamin, Methylamin oder auch Ammoniak gebildet würde.

(1) Jahresber. f. 1852, 543.

Brucin.

L. Schad (1) hat unter Will's Leitung das Verhalten des Brucins zu Bromäthylen untersucht. Die gepulverte Base löst sich beim Erwärmen mit Bromäthylen auf 100° zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt bildet die Verbindung perlmutterglänzende, garbenförmig gruppirte Blättchen, welche sich leicht in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Die Lösung wird durch Ammoniak oder fixe Alkalien nicht gefällt; durch salpeters. Silber wird nur die Hälfte, durch frisch gefälltes Silberoxyd in der Siedehitze die ganze Menge des Broms als Bromsilber abgeschieden. Die lufttrockene Verbindung, das *Brucinbromäthylammoniumbromür*, hat nach Schad's Analyse die Formel $C_{50}H_{30}N_2O_8Br_2 + 6\,HO = \left.\begin{matrix}C_{46}H_{26}N_2O_8\\(C_4H_4Br)\end{matrix}\right\}Br + 6\,HO$; das Platindoppelsalz, $C_{46}H_{26}N_2O_8, C_4H_4Br, Cl, PtCl_2$, ist ein orangegelber, krystallinisch werdender Niederschlag. Die durch Behandlung der vorstehenden Bromverbindung mit frischgefälltem Silberoxyd in wässeriger Lösung entstehende Basis, das *Brucinvinylammoniumoxydhydrat*, reagirt stark alkalisch, nimmt an der Luft Kohlensäure auf und trocknet zu einem braunen, kaum krystallinischen Firnifs ein. Die Analyse des Platindoppelsalzes entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_{46}H_{26}N_2O_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}Cl, PtCl_2$. Mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt liefert die bromfreie Basis grofse durchsichtige rhombische Krystalle von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{46}H_{25}N_2O_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}S_2O_8, 2\,HO + 4\,HO$; bei 100° verliert das Salz 2 Aeq., bei 130° die übrigen 4 Aeq. (im Ganzen 9,4 pC.) Krystallwasser.

E. Ménétriès (2) hat über die bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Strychnin entstehenden Verbindungen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 207; J. pr. Chem. LXXXIV, 248; Chem. Centr. 1861, 908; Rép. chim. pure IV, 46. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 570; J. pr. Chem. LXXXV, 230; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 172; Chem. Centr. 1862, 145.

Brucin.

Mittheilungen gemacht. Werden beide Körper eine Viertelstunde lang in einem zugeschmolzenen Glasrohre bei 100° erhitzt, so bildet sich eine seidenglänzende weifse Masse, die bei einem Ueberschusse von Bromäthylen eine breiartige Consistenz zeigt. Destillirt man den Ueberschufs des Bromäthylens (oder den zur Beförderung der Reaction zugesetzten Weingeist) ab, so hinterbleibt ein weifser Rückstand, der sich in siedendem Wasser löst und theilweise beim Erkalten, vollständig beim Abdampfen grofse vielfach verwachsene Krystallblättchen liefert. Dieselben sind wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Wasser und in Weingeist; die Lösung wird durch Ammoniak oder fixe Alkalien nicht gefällt; mit chlors. Kali und Schwefelsäure zeigen die Krystalle dieselbe Färbung wie Strychnin; mit saurem chlors. Kali, Platinchlorid und Quecksilberchlorid bilden sich in der Lösung Niederschläge von Doppelsalzen; salpeters. Silberoxyd fällt nur die Hälfte des Bromgehaltes der Verbindung, die andere Hälfte wird nur durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd ausgeschieden. Die Analyse der Substanz ergab die Zusammensetzung $C_{46}H_{26}N_2O_4Br_2 = \left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}O_4\\C_4H_4Br\end{matrix}\right\}N_2Br$, und Ménétriès nennt sie *Strychninbromäthylammoniumbromür*. Durch Behandeln desselben mit salpeters.- oder schwefels. Silberoxyd erhält man das in feinen Nadeln krystallisirende salpeters. Salz $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}O_4\\C_4H_4Br\end{matrix}\right\}N_2, NO_4$, oder das schwefels. Salz $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}O_4\\C_4H_4Br\end{matrix}\right\}N_2, S_2HO_8$. Das salzs. Salz giebt mit Platinchlorid einen hellorangegelben Niederschlag $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}O_4\\C_4H_4Br\end{matrix}\right\}N_2$, $ClPtCl_2$. Durch Behandeln des schwefels. Salzes mit Baryt erhält man die nicht krystallisirbare freie Base, das *Strychninbromäthylammoniumoxydhydrat* $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}N_2O_4\\C_4H_4Br\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Wird das ursprüngliche Bromür mit feuchtem Silberoxyd digerirt,

so erhält man eine weinrothe, stark alkalische Flüssigkeit, welche *Strychninvinylammoniumoxydhydrat* $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}N_2O_4\\C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ enthalten soll; beim Eindampfen liefert sie eine weiße Salzmasse, welche mit chroms. Kali und Schwefelsäure vorübergehend violett wird, und deren wässerige Lösung mit saurem chroms. Kali einen gelben Niederschlag von chroms. Strychninvinylammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}O_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}N$, Cr_2HO_8 liefert. Die weinrothe Lösung der Base giebt mit Quecksilberchlorid, Jodkalium und Zinnchlorid weiße Niederschläge; durch Säuren oder Chlor verschwindet die rothe Färbung. Das saure schwefels. Salz der Vinylverbindung krystallisirt; das leicht lösliche salzs. Salz giebt mit Platinchlorid einen hellorangegelben Niederschlag $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}O_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}N_2$, Cl, $PtCl_2$. — Durch Lösen in Salpetersäure und starkes Eindampfen des durch Zusatz von Salpetersäure zu Strychninvinylammoniumoxydhydrat als weißes krystallinisches Pulver sich abscheidenden Productes erhielt Ménétriès einen orangerothen, beim Erhitzen explodirenden Körper, für den Er die Formel $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{21}(NO_4)O_4N_2\\C_4H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ giebt. Andere, nicht näher untersuchte Nitroverbindungen wurden erhalten durch Behandeln des Strychninbromäthylammoniumbromürs und des salpeters. Strychninbromäthylammoniumoxyds mit Salpetersäure. Durch Einleiten von Chlorgas in die weinrothe Lösung der Vinylbase erhält man das *Trichlorostrychninvinyl* $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{19}Cl_3N_2O_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}$, ein weißes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, welches sich bei 160° unter Schwärzung und Entwickelung von Chlorwasserstoff zersetzt.

Colchicin. Nach der Angabe von G. F. Walz (1) kann das

(1) N. Jahrbr. pr. Pharm. XVI, 1.

Colchicin krystallisirt erhalten werden. Es bildet blendend weiſse, luftbeständige, schief rhombische Krystalle, welche bitter schmecken, weder sauer noch alkalisch reagiren und sich in Wasser und Weingeist, schwerer in Aether lösen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheiden sich aus Alkohol in Nadeln krystallisirbare Flocken (Colchiceïn) aus (1) und die abfiltrirte Flüssigkeit reducirt alkalische Kupferlösung. Die wässerige Lösung des Colchicins färbt sich mit Säuren und Alkalien gelb, sie wird durch Quecksilberchlorid, salpeters. Silberoxyd, Goldchlorid und obwohl schwach durch Platinchlorid gefällt. Auch Gerbsäure, Jodtinctur und Bromwasser geben damit Niederschläge.

Oxyacanthin.

K. Wacker (2) hat das von Polex (3) in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* neben Berberin aufgefundene Oxyacanthin (welches nach Wittstein auch in einer mexicanischen Berberisart sich findet) näher untersucht. Die Base ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Berberins enthalten und wird daraus neben harzartigen Stoffen durch kohlens. Natron gefällt. Löst man diesen Niederschlag in Salzsäure und übersättigt mit Ammoniak, so erhält man eine graubraune Fällung, welcher nach dem Trocknen durch Behandlung mit Aether die Base theilweise entzogen wird. Durch wiederholtes Lösen des ätherischen Extracts in verdünnter Salzsäure, Krystallisation des salzs. Salzes und Fällen mit Ammoniak erhält man endlich einen rein weiſsen Niederschlag von Oxyacanthin. In dem in Aether ungelösten Antheil des graubraunen Niederschlags ist noch eine nicht unbedeutende Menge der Base enthalten, welche demselben erst nach vorgängiger heiſser Behandlung mit wässerigem kohlens. Natron durch Aether entzogen werden kann. Das ge-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 548. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 177; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 321. — (3) Berzelius' Jahresber. XVII, 267.

fällte Oxyacanthin ist ein weifses, im Sonnenlicht gelb werdendes amorphes Pulver, welches indessen in Berührung mit Aether oder Alkohol, sowie beim Verdunsten seiner Lösungen krystallinisch wird. Es schmeckt rein bitter, schmilzt bei 139° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es löst sich in 30 Th. kaltem, in dem gleichen Gewicht siedendem Alkohol (von 90 pC.), in 125 Th. kaltem und in 4 Th. warmem Aether; auch in Chloroform, Fetten und ätherischen Oelen ist es leicht löslich. Mit Jodsäure und wenig Wasser scheidet es Jod aus, unter gelber oder brauner Färbung. Die durch Ammoniak aus den Salzen abgeschiedene Base ist in einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak, viel leichter in Kalilauge, nicht in kohlens. Alkalien löslich. Die Salze geben mit den meisten Fällungsmitteln für organische Basen Niederschläge. Wacker berechnet aus seiner Analyse die (bezüglich des Sauerstoffgehalts zu corrigirende) Formel $C_{32}H_{23}NO_{11}$. Die lufttrockene Base sei $C_{32}H_{23}NO_{11} + HO$. Das salzs. Salz, $C_{32}H_{23}NO_{11}, HCl + 4 HO$, krystallisirt in weifsen Warzen, ebenso das schwefels. und das (4 At. Wasser enthaltende) schwerer lösliche salpeters. Salz. Das oxals. Oxyacanthin schiefst in schwer löslichen Nadeln an; das essigs. Salz krystallisirt nicht. Um eine Verwechselung mit dem von Leroy (1) in der *Crataegus Oxyacantha* aufgefundenen und ebenfalls als Oxyacanthin bezeichneten Bitterstoff zu vermeiden, schlägt Wacker für die Base den Namen *Vinetin* (von *vinetier*, der französischen Benennung der *Berberis vulgaris*) vor.

Basen in Nerium Oleander.

J. Lukomski (2) theilt mit, dafs die Blätter und Zweige des Oleanders (*Nerium Oleander* L.) zwei neue organische Basen enthalten, von welchen Er die eine *Oleandrin*, die andere *Pseudocurarin* nennt. Zu ihrer Dar-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 575. — (2) Rép. chim. appliqu. III, 77.

Basen in Nerium Oleander.

stellung wird die concentrirte wässerige Abkochung genau mit Gerbsäure ausgefällt und der mit wenig kaltem Wasser gewaschene Niederschlag nur kurze Zeit mit einer wässerigen Lösung von Gerbsäure behandelt, wobei das gerbs. Pseudocurarin sich löst, während die gerbs. Verbindung des Oleandrins zurückbleibt. Die Lösung des ersteren wird mit feingepulverter Bleiglätte gekocht, das Filtrat fast zur Trockne verdampft, demselben zuerst das Oleandrin durch Aether entzogen und dann der in Aether unlösliche Theil in Alkohol aufgenommen und das Filtrat verdampft. Der Rückstand ist das Pseudocurarin. Das in Gerbsäure ungelöst gebliebene gerbs. Oleandrin wird in Aether aufgenommen und diese Lösung mit Aetzkalk behandelt, wodurch Gerbsäure und Chlorophyll entfernt werden. Das Filtrat überläfst man der freiwilligen Verdunstung. Das *Oleandrin* beschreibt Lukomski als einen schwach gelblichen, harzartigen, sehr bitter schmeckenden Körper, welcher nur wenig in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether löslich sei. Es scheint sich mit Säuren zu unkrystallisirbaren Salzen zu verbinden, welche durch Gold- und Platinchlorid gefällt werden. Es wirkt local reizend, erregt heftiges Niefsen, Brechen, Purgiren und intermittirenden Tetanus, selbst mit tödtlichem Erfolg. In die Jugularvene eingespritzt tödtet es einen Hund oder ein Kaninchen fast plötzlich. Das *Pseudocurarin* ist ein geschmack- und geruchloser gelblicher Firnifs, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und nicht flüchtig. Es neutralisirt starke Säuren, bildet aber keine krystallisirbaren Salze. Die Lösung der letzteren wird durch Quecksilber- und Platinchlorid gefällt. Das Pseudocurarin scheint ohne Wirkung auf den thierischen Organismus zu sein.

Alkohole. Allgemeines.

Bezüglich einer von Erlenmeyer (1) veröffentlichten vorläufigen Notiz, nach welcher Er alle Alkohole und ihre Derivate als einatomige (die Säuren mitunter aber als mehrbasische) betrachtet, verweisen wir auf die Abhandlung.

Alkoholradicale.

S. Cannizzaro und A. Rossi (2) haben die Radicale einiger aromatischen Alkohole durch Einwirkung von Natrium auf die Haloïdverbindungen der Radicale dargestellt. — *Benzyl*, das Radical des Benzyl-Alkohols, entsteht bei der Behandlung von Chlorbenzyl mit überschüssigem Natrium bei 100°. Das Metall färbt sich blauviolett, während die Flüssigkeit gelb und teigartig wird. Behandelt man die Masse mit Aether und verdampft die ätherische Lösung, so bleibt das Benzyl, $2\,C_{14}H_7$, als ölartiger Körper, welcher nach einiger Zeit in Nadeln und Blättern krystallisirt. Nach dem Pressen zwischen Fliefspapier und mehrmaligem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol ist es rein. Das Benzyl ist weifs und bildet nach Q. Sella's Bestimmung schwierig zu messende monoklinometrische, durch Vorwalten von $-P\infty$ tafelförmige Combinationen von $\infty P \infty$, $+P\infty$, $-P\infty$, ∞P, $-{}^1/_3 P\infty$, in Bezug auf welche die Neigungen von $\infty P\infty : +P\infty$ = 150°, $(\infty P\infty) : +P = 132$, $0P : +P\infty = 131^1/_2$° annähernd näherungsweise gelten. Sie sind undeutlich nach ∞P und $(\infty P \infty)$ spaltbar. Das Benzyl erstarrt zwischen 51° und 52°,5, destillirt ohne Zersetzung bei 284°, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. — Das in gleicher Weise mittelst Natrium aus Chlorcuminyl dargestellte Radical des Cuminalkohols, das *Cuminyl*, $2\,C_{20}H_{13}$, krystallisirt in sehr dünnen perlmutterglänzenden Blättern, welche gleichfalls dem monoklinometrischen System angehören, sofern man im Polarisationsmikroscop eine Reihe von Ringen sieht, deren Axe von

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 202. — (2) Compt rend. LIII, 541; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 250; Chem. Centr. 1862, 207; J. pr. Chem. LXXXVII, 119; Rép. chim. pure IV, 11.

der zum Blättchen perpendiculären Linie um etwa 12° abweicht. Es siedet ohne Veränderung über 360° und löst sich ebenfalls in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. — Chloranisyl verhält sich gegen Natrium ähnlich; man erhält einen weifsen, krystallisirbaren Körper, das sauerstoffhaltige Radical des Anisyl-Alkohols, welches indessen nicht weiter untersucht ist.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

A. Cahours (1) hat die Fortsetzung seiner Untersuchungen (2) über metallhaltige organische Radicale veröffentlicht. — *Stannäthyljodocyanür*, $Sn_2(C_4H_5)_2J$, Cy, bildet sich beim Erhitzen von gleichen Aeq. Jodstannäthyl und Cyansilber bei Gegenwart von absolutem Alkohol und Verdampfen der Lösung als krystallinisches Pulver. *Cyans. Stannäthyl* erhält man als krystallisirte Verbindung, neben Jodsilber, bei der Einwirkung von cyans. Silber auf Jodstannäthyl in alkoholischer Lösung. *Stannäthylsulfocyanür*, $Sn_2(C_4H_5)_2(C_2NS_2)_2$ entsteht in ähnlicher Weise aus Schwefelcyansilber und Jodstannäthyl; es krystallisirt in farblosen Prismen, riecht lauchartig, löst sich leicht in Alkohol und Aether und färbt sich mit Eisenoxydsalzen roth. *Sesquistannäthylcyanür*, $Sn_2(C_4H_5)_3Cy$, erhält man durch Erwärmen von Sesquistannäthyljodür mit überschüssigem trockenem Cyansilber und Umkrystallisiren des Sublimats aus Alkohol in weifsen, biegsamen und schmelzbaren Prismen. *Cyans. Sesquistannäthyl*, $Sn_2(C_4H_5)_3$, CyO_2, bildet sich beim Erhitzen von cyans. Silber, Sesquistannäthyljodür und 2 Vol. Alkohol oder Aether auf 100° und Verdunsten der Lösung in büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen, welche an der Luft sich zersetzen. Mit Ammoniak entsteht daraus ein wahrer Harnstoff, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_3\\Sn_2(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}N_2$, welcher mit Säuren, wie mit Oxalsäure,

(1) Ann. ch. phys. [3] LXII, 257; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 48; im Ausz. Rép. chim. pure III, 429; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 469. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 415.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

krystallisirbare Verbindungen bildet. Anilin verhält sich dem Ammoniak anlog. *Sesquistannäthylsulfocyanür*, $Sn_2(C_4H_5)_3$, CyS_2, wird ähnlich wie die vorhergehende Verbindung erhalten und ist krystallisirbar, löslich in Alkohol und in Aether. Sättigt man eine Lösung von Sesquistannäthyloxyd in absolutem Alkohol mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdampfen widrig riechende farblose Nadeln von *Sesquistannäthylsulfhydrat*, $Sn_2(C_4H_5)_3S$, HS; vermischt man die Lösung dieser Verbindung mit ihrem Aeq. an Stannäthylsesquioxyd, so scheidet sich beim Verdunsten das Sulfür $2[Sn_2(C_4H_5)_3]$, S_2 als schweres Oel ab. Den xanthins. Salzen analoge Verbindungen lassen sich aus Schwefelkohlenstoff und Sesquistannäthyloxyd nicht darstellen. Sesquistannäthyljodür absorbirt trockenes Ammoniak unter Bildung einer weifsen, amorphen Masse von der Formel $Sn_2(C_4H_5)_3J$, $2NH_3$; die nämliche Verbindung erhält man in Nadeln krystallisirt beim Auflösen des Jodürs in mit Ammoniak gesättigtem absolutem Alkohol und Erwärmen. Sie schmilzt und sublimirt in gelinder Wärme, löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und entwickelt mit festem Kali erhitzt zuerst Ammoniak, dann Sesquistannäthyloxyd. Die entsprechende Methylverbindung, $Sn_2(C_2H_3)_3J$, $2NH_3$, verhält sich ganz ähnlich. Aethylamin und seine Homologen bilden ebenfalls krystallisirbare Verbindungen mit Sesquistannäthyljodür. Die Verbindung mit Amylamin, $Sn_2(C_4H_5)_3J$, $2C_{10}H_{13}N$, und mit Anilin, $Sn_2(C_4H_5)_3J$, $2C_{12}H_7N$, sowie die des Sesquistannmethyljodürs mit Anilin, $Sn_2(C_2H_3)_3J$, $2C_{12}H_7N$, sind leicht schmelzbar, sublimiren ohne Zersetzung und krystallisiren in weifsen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Schuppen, Tafeln oder Prismen. — Sowie in den beiden Jodüren $Sn_2Ae_2J_2$ und Sn_2Ae_3J das Jod gegen Sauerstoff, Chlor, Cyan u. s. w. sich austauschen läfst, so können auch Alkoholradicale an seine Stelle treten, unter Bildung zahlreicher, der Reihe des Distannäthyls angehörender Verbindungen. Frankland und

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Buckton (1) haben schon nachgewiesen, dafs aus den Jodüren $Sn_2Ae_2J_2$ und $Sn_2Me_2J_2$, durch Einwirkung von Zinkäthyl oder Zinkmethyl, Distannäthyl, Sn_2Ae_4, oder Distannmethyl, $SnMe_2$, sich bildet. Analoge Verbindungen erhielt Cahours durch vorsichtiges Vermischen von überschüssigem Zinkäthyl (oder Zinkmethyl) mit Sesquistannmethyljodür (oder Sesquistannäthyljodür), Behandeln des Products mit schwach angesäuertem Wasser und Destillation des ausgeschiedenen, durch Chlorcalcium getrockneten Oels. Das Trimethyläthylstannäthyl, $C_{10}H_{14}Sn_2 = Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5)$, mittelst Zinkäthyl und Sesquistannmethyljodür dargestellt, ist ein farbloses, stechend ätherartig riechendes Liquidum, von dem spec. Gew. 1,243 und dem Siedepunct 125 bis 128°. Es zerfällt mit Jod in Jodäthyl und in Sesquistannmethyljodür : $Sn_2Me_3Ae + 2\,J = AeJ + Sn_2Me_3J$. Die Dampfdichte, berechnet für eine Condensation auf 4 Vol., ist 6,683; gef. 6,69. Das *Triäthylmethylstannäthyl*, $C_{14}H_{18}Sn_2 = Sn_2(C_4H_5)_3(C_2H_3)$, mittelst Zinkmethyl und Sesquistannäthyljodür erhalten, siedet bei 162 bis 163° und zerfällt mit Jod in Jodmethyl und in Sesquistannäthyljodür. — Unter gewöhnlichem Druck wirkt rauchende Salzsäure kaum auf Distannäthyl ein; erhitzt man aber beide in zugeschmolzenen Röhren, so entsteht unter Gasentwickelung zuerst ölartiges Sesquistannäthylchlorür, Sn_2Ae_3Cl, und dann bei längerer Einwirkung und überschüssiger Säure krystallisirtes Stannäthylchlorür, $Sn_2Ae_2Cl_2$. Dieselben Verbindungen entstehen aus Distannäthyl und Zinnchlorid, nach den Gleichungen : $SnAe_2 + SnCl_2 = Sn_2Ae_2Cl_2$ und $3\,SnAe_2 + SnCl_2 = 2\,Sn_2Ae_3Cl$. Mit Zugrundelegung der allgemeinen Formel Sn_2X_4 = 4 Vol. Dampf, welche das Maximum der Sättigung des Metalls andeutet, giebt Cahours nachstehende Zusammenstellung der bekannteren Zinnverbindungen (2) :

(1) Jahresber. f. 1859, 411. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 480.

Zinnsäure	Sn_2O_4	Stanntrimethyljodür . . .	Sn_2Me_3J
Zinnsulfid	Sn_2S_4	Stanntriäthylchlorür . . .	Sn_2Ae_3Cl
Zinnoxychlorür . . .	$Sn_2O_2Cl_2$	Stanntriäthyljodür. . . .	Sn_2Ae_3J
Zinnchlorid	Sn_2Cl_4	Stanndimethyljodid . . .	$Sn_2Me_2J_2$
Zinnbromid	Sn_2Br_4	Stanndiäthyljodid	$Sn_2Ae_2J_2$
Zinnjodid	Sn_2J_4	Stanndiäthyljodocyanür . .	Sn_2Ae_2CyJ
Stannäthylid	Sn_2Ae_4	Sesquistannäthyloxydhydrat	$Sn_2Ae_3HO_2$
Stannmethylid	Sn_2Me_4	Sesquistannäthyloxyd . .	$Sn_4Ae_6O_2$
Stanndimethyldiäthyl .	$Sn_2Me_2Ae_2$	Sesquistannmethyloxydhydrat	$Sn_2Me_3HO_2$
Stanntrimethyläthyl . .	Sn_2Me_3Ae	Sesquistannmethyloxyd . .	$Sn_4Me_6O_2$
Stanntriäthylmethyl . .	$SnAe_3Me$	Sesquistannäthylsulfhydrat .	$Sn_2Ae_3HS_2$
Stanntrimethylchlorür .	Sn_2Me_3Cl	Sesquistannäthylsulfür . .	$Sn_4Ae_6S_2$

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Die von Löwig beschriebenen complicirteren Stannäthylverbindungen konnte Cahours nicht erhalten.

Jodäthyl und Jodmethyl wirken, nach Cahours (1), auf fein gepulvertes Titan nicht ein; eben so wenig bildet sich eine den Zinnäthylen analoge Verbindung beim Zusammenbringen von tropfbarem oder dampfförmigem Titanchlorid mit Zinkäthyl. Das sich stark erhitzende Gemenge wird braun oder schwarz und bei Anwesenheit von Aether entsteht nur die von Kuhlmann beobachtete krystallinische Verbindung von Titanchlorid mit Aether.

Den bis jetzt bekannten Verbindungen des Blei's mit Alkoholradicalen (2) hat Cahours einige neue aus der Methylreihe zugefügt. *Bleidimethyl*, $Pb(C_2H_3)_2$, bildet sich wie die entsprechende Aethylverbindung durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von 5 Th. Blei mit 1 Th. Natrium, oder zweckmäfsiger durch Behandlung von Chlorblei mit Zinkmethyl. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, campherartig riechende Flüssigkeit, welche gegen 160° siedet und in einem indifferenten Gase ohne Veränderung überdestillirt. Nur wenig über den Siedepunct erhitzt erleidet das Bleidimethyl Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff,

(1) In der S. 549 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 484; f. 1859, 409; f. 1860, 380.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Chlor oder Jod, sondern spaltet sich dabei, wie das Bleidiäthyl, unter Bildung von Verbindungen, in welchen ein Theil des Methyls durch das einwirkende Element ersetzt ist, die aber demselben Typen wie das Bleidiäthyl angehören. Bei der Einwirkung von Säuren entwickelt sich Methylwasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung einer sehr leicht krystallisirbaren Chlor-, Brom- oder Schwefelsäureverbindung. Für Salzsäure erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung: $Pb_2(C_2H_3)_4 + HCl = C_2H_4 + Pb_2(C_2H_3)_3Cl$. Das in dieser Weise entstehende *Sesquibleimethylchlorür*, $Pb_2(C_2H_3)_3Cl$, setzt sich aus der erkälteten Auflösung in langen, dem Chlorblei sehr ähnlichen Nadeln ab. Es ist sublimirbar und löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Bei zu langem Kochen des Bleidimethyls mit Salzsäure bildet sich leicht Chlorblei. Das entsprechende Bromür, $Pb_2(C_2H_3)_3Br$, ist etwas weniger löslich. Das *Sesquibleimethyljodür*, $Pb_2(C_2H_3)_3J$, bildet sich beim Eintragen von Jod in Bleidimethyl, so lange die Flüssigkeit sich noch entfärbt, als weifse feste, mit gelbem Jodblei gemengte Masse. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in langen farblosen und sublimirbaren Nadeln. Mit Aetzkali destillirt erhält man Sesquibleimethyloxydhydrat, ein nach Senföl riechendes, zu prismatischen Nadeln erstarrendes Oel von stark basischen Eigenschaften. Cahours glaubt, dafs die den Stannäthylen analogen Verbindungen des Blei's mit Aethyl und Methyl, $PbAe_2$ und $PbMe_2$, nur 2 Vol. Dampf entsprechen und dafs diese Formeln demnach verdoppelt werden müfsten.

Für die von Riche (1) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Wolfram erhaltene Verbindung, $W(C_2H_3)_3J$, stellt Cahours nach einer erneuten Jodbestimmung die den Typen WX_3 entsprechende und demnach wahrscheinlichere Formel $W(C_2H_3)_2J$ auf.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 378.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Bezüglich der Untersuchungen von Cahours über arsen- und phosphorhaltige Verbindungen von Alkoholradicalen ist schon früher (1) nach vorläufigen Anzeigen berichtet worden, wefshalb wir der ausführlichen Mittheilung (2) nur die ergänzenden Angaben entnehmen. Brom- oder Jodmethyl verwandeln sich mit Kakodyl (Arsendimethyl) unter heftiger Einwirkung in eine feste Masse, aus welcher in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Krystalle von Arsenmethyliumbromür, $As(C_2H_3)_4Br$, oder von Arsenmethyliumjodür erhalten werden, wenn man durch Destillation mit Wasser das überschüssige Brom- oder Jodmethyl und gleichzeitig gebildetes Brom- oder Jodkakodyl vorher entfernt. Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt nach der Gleichung: $2[As(C_2H_3)_2] + 2C_2H_3Br = As(C_2H_3)_2Br + As(C_2H_3)_4Br$. Gegen Chlor-, Brom- oder Jodäthyl verhält sich das Kakodyl ganz ähnlich; es entsteht das Chlorür, Bromür oder Jodür des Arsenmethyläthyliums, krystallisirbare Körper, deren Zusammensetzung durch die Formeln $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Cl$; $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Br$ und $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2J$ ausgedrückt wird. Die Lösung des Arsenmethyläthyliumchlorürs giebt mit Platinchlorid einen röthlichgelben Niederschlag, der aus wässerigem Weingeist in orangerothen Nadeln krystallisirt; ihre Zusammensetzung ist $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Cl, PtCl_2$. Auch mit Quecksilber- und Goldchlorid bildet das Arsenmethyläthyliumchlorür krystallisirbare Verbindungen. Mit Schwefeläthyl liefert das Kakodyl die entsprechenden Verbindungen, nämlich Kakodylsulfür und Arsenmethyläthyliumsulfür. Behandelt man Arsenmethyläthyliumjodür mit Silbersalzen in wässeriger oder weingeistiger Lösung, so fällt alles Jod als Jodsilber nieder und das im leeren Raume verdampfte Filtrat liefert ein krystallisirtes Salz des Arsenmethyl-

(1) Jahresber. f. 1859, 430; f. 1860, 370. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXII, 291; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 192; im Ausz. Rép. chim. pure III, 436.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

äthyliumoxyds. Das schwefels. Salz, $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2O, SO_3$, krystallisirt in Octaëdern und ist isomorph mit den entsprechenden Salzen des Arsenmethyliums und Arsenäthyliums; das salpeters. Salz, $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2O, NO_5$, bildet zerfliefsliche körnige Krystalle. — Jod- und Bromamyl liefern beim Erhitzen mit Kakodyl, neben Jod- oder Bromkakodyl, die krystallisirbaren Verbindungen $As(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2J$ und $As(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2Br$. Durch Einwirkung von Silberoxyd erhält man daraus die ätzende und zerfliefsliche Base $As(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})O$; HO. — Bei der Einwirkung von Jodallyl auf Kakodyl bilden sich Jodkakodyl und Krystalle der Jodverbindung $As(C_2H_3)_2(C_6H_5)_2J$, die mit Silberoxyd behandelt sich zu Jodsilber und einer stark caustischen zerfliefslichen Substanz $As(C_2H_3)_2(C_6H_5)_2O$, HO, zersetzt, welche die Säuren sehr vollständig neutralisirt und mit denselben krystallisirbare Verbindungen bildet. Die Einwirkung des Jodmethyls und der ihm homologen Verbindungen auf das Kakodyl ist derjenigen also ganz analog, welche bei Einwirkung der ersteren Substanzen auf freies Arsen oder auf die verschiedenen Verbindungen desselben mit Metallen statt hat; es bilden sich Verbindungen, welche der Atomgruppirung AsX_5 angehören. Man erhält eine Reihe krystallisirbarer Producte, welche man durch die allgemeine Formel $As(Me_2R_2)$, J ausdrücken kann, und die bei der Einwirkung auf Silberoxyd oder die verschiedenen Salze desselben entweder leicht lösliche, stark caustische Basen von der allgemeinen Formel $As(Me_2R_2)O$, HO, oder Salze von ganz bestimmter Zusammensetzung geben, welche den von Kali oder Natron gebildeten sehr ähnlich sind. — Bezüglich der Angaben von Cahours über die Trijodide des Arsenmethyliums, Arsenäthyliums u. s. w., verweisen wir auf das bereits im Jahresber. f. 1860, S. 370 f. Mitgetheilte. Das Trimethylarsin kann ebenso, wie das Kakodyl, bei der Einwirkung wachsender Mengen Jod, die im Verhältnisse der geraden Zahlen 2, 4, 6 steigen, den am

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

angegebenen Orte beschriebenen gleiche Resultate liefern, nämlich :

$$As(C_2H_3)_3 + 2J = C_2H_3J + As(C_2H_3)_2J$$
$$As(C_2H_3)_3 + 4J = 2C_2H_3J + As(C_2H_3)J_2$$
$$As(C_2H_3)_3 + 6J = 3C_2H_3J + AsJ_3.$$

Läſst man Zinkmethyl auf die im Vorstehenden genannten Producte einwirken, so wird Jod successiv in der Form von Jodmethyl ausgeschieden, während zugleich äquivalente Mengen Methyl eingeführt werden, bis zuletzt Trimethylarsin reproducirt wird. Fügt man allmälig Jodkakodyl zu Zinkäthyl (welches letztere im Ueberschusse bleiben muſs), digerirt alsdann das Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit im Wasserbad und behandelt das Product erst mit essigsäurehaltendem Wasser und dann mit schwacher Kalilauge, so erhält man eine farblose, leichtbewegliche, dem Trimethylarsin ähnlich riechende Flüssigkeit, welche nach dem Entwässern und Rectificiren eine der Formel $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)$ entsprechende Zusammensetzung ergab. Läſst man in einer der beschriebenen ähnlichen Weise die Jodverbindung des Arsenmonomethyls $As(C_2H_3)J_2$ auf überschüssiges Zinkäthyl einwirken, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche specifisch schwerer als Wasser, sehr flüchtig ist, und einen dem Trimethylarsin ähnlichen Geruch hat. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $As(C_2H_3)(C_4H_5)_2$; sie löst Schwefelblumen unter Bildung einer krystallinischen Masse, welche nach dem Lösen in Alkohol beim Verdampfen desselben in farblosen Prismen krystallisirt, die mit denen des Zweifach-Schwefeltrimethylarsins isomorph sind. Auch Chlor, Brom und Jod vereinigen sich direct mit jener Flüssigkeit.

Nach den früheren Untersuchungen von Cahours und Hofmann (1) bilden sich bei der gegenseitigen Einwirkung von Jodmethyl und Phosphornatrium wenigstens

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 370 f.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

drei Producte : das Trimethylphosphin, die dem Kakodyl entsprechende Verbindung in der Phosphorreihe, und endlich das Jod-Phosphomethylium. In der Einwirkung des Dreifach-Chlorphosphors auf Zinkäthyl und Zinkmethyl hatten die genannten Forscher einen Weg gefunden, diese Verbindungen leichter und reiner darzustellen. Da die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen sich jetzt, nach der S. 116 mitgetheilten Methode Vigier's, leicht, ohne Gefahr und im feinvertheilten Zustande erhalten lassen, hat Cahours (1) mittelst nach dieser Methode dargestellten Phosphornatriums seine früheren Versuche wiederholt. Die dabei erhaltenen Producte zeigten sich völlig identisch mit den früher von Ihm und Hofmann erhaltenen. — Die Einwirkung des krystallisirten Phosphorzinks auf Jodäthyl ist von Cahours schon früher (2) untersucht worden. Es entsteht dabei eine zähe Substanz, welche nach dem Erschöpfen mit siedendem Alkohol beim nachherigen Verdampfen der Lösung eine gelbliche, gummiartige Masse liefert, die sich in verdünntem Alkohol zu einer amberfarbigen Flüssigkeit löst, welche beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure gelbliche Krystalle von der Zusammensetzung $P(C_4H_5)_4J, ZnJ$ ergiebt. Werden diese Krystalle mit siedender concentrirter Kalilauge behandelt, so scheidet sich ein Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Läfst man die gepulverte Masse an der Luft liegen, damit sich das darin enthaltene Kali in kohlensaures Salz verwandelt, und behandelt sie alsdann mit absolutem Alkohol, so erhält man beim Verdunsten der entstehenden Lösung farblose Krystalle von Jod-Phosphäthylium $P(C_4H_5)_4J$. Wird die durch Erschöpfen des oben erwähnten Rohproductes mittelst Alkohol erhaltene Flüssigkeit zum Syrup eingedampft und alsdann über Aetzkalistücke destillirt, so geht eine

(1) Ann. ch. phys. [3] LXII, 330; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 329; im Ausz. Rép. chim. pure III, 444. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 432.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

ölige Substanz von Eigenschaften und Zusammensetzung des Triäthylphosphins über, welche auf Zusatz von Jodäthyl erstarrt und nun an Alkohol wieder Jod-Phosphäthylium abgiebt. Läfst man den alkoholischen Auszug des Rohproductes in einem erwärmten Trockenraume verweilen, so erhält man neben dem Jodphosphäthylium-Jodzink eine in Tafeln krystallisirende Verbindung aus 1 Aeq. Jodzink mit 1 Aeq. jodwasserstoffs. Triäthylphosphin $P(C_4H_5)_3HJ$, ZnJ. Die beiden genannten Producte entstehen entsprechend den Gleichungen:

$$4\,C_4H_5J + PZn_3 = P(C_4H_5)_4J,\ ZnJ + 2\,ZnJ$$
$$4\,C_4H_5J + PZn_3 = P(C_4H_5)_3HJ,\ ZnJ + 2\,ZnJ + C_4H_4.$$

Es bilden sich also bei der Einwirkung von Phosphorzink auf Jodäthyl bestimmte Verbindungen aus Jodzink und solchen Phosphorverbindungen, welche der Atomgruppirung PX_5 angehören. Das Phosphorcadmium verhält sich gegen Jodäthyl in derselben Weise, wie das Phosphorzink. Das Jodmethyl giebt bei Einwirkung auf Phosphormetalle ganz ähnliche Resultate wie die eben beschriebenen sind. Es ist Cahours nicht gelungen, die den Dreifach-Jodverbindungen des Arsenmethyliums, Arsenäthyliums u. s. w. entsprechenden Verbindungen der Phosphorreihe im krystallisirten Zustande zu erhalten. Bei der Behandlung von 1 Aeq. Jod-Phosphäthylium mit 1 Aeq. Jod entstand eine zähe Substanz, welche bei der Destillation Jodäthyl und eine kleine Menge einer schweren jodhaltigen Flüssigkeit lieferte, deren Zusammensetzung $C_8H_{10}PJ = P(C_4H_5)_2J$ zu sein scheint. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Jod wird das Aethyl in Form von Jodäthyl vollständig ausgeschieden und als Endproduct erhält man Jodphosphor. — Cahours hat auch versucht, Verbindungen von der Form AsX_5, welche also 5 Aeq. Alkoholradical enthalten, darzustellen. Trägt man in Zinkmethyl, welches sich in einer mit Kohlensäuregas gefüllten Retorte befindet, nach und nach kleine Krystalle von Jod-Arsenmethylium ein, so erfolgt eine lebhafte Einwirkung,

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

unter Bildung von Jodzink und Entwickelung von Gasblasen. Bei der Destillation des Gemisches erhält man zuerst viel reines Trimethylarsin, die letzten übergehenden Portionen ergeben nahezu die Zusammensetzung der Verbindung $As(C_2H_3)_5$. Bei Einwirkung von Jod auf diesen Körper vollendet sich folgender Procefs : $As(C_2H_3)_5 + 2J = C_2H_3J + As(C_2H_3)_4J$; die Eirwirkung der Salzsäure giebt analoge Resultate; es ist : $As(C_2H_3)_5 + HCl = C_2H_4 + As(C_2H_3)_4Cl$. Das Jod-Stibmethylium gab bei seiner Einwirkung auf Zinkmethyl ganz analoge Resultate; es bildete sich hauptsächlich Trimethylstibin und eine kleine Menge der Verbindung $Sb(C_2H_3)_5$ (1). — Bezüglich der allgemeinen Betrachtungen, mit welchen Cahours seine Abhandlung beschliefst, müssen wir auf dieselbe verweisen.

L. Pebal (2) beschreibt einen Apparat, mit welchem sich beliebige Mengen von Zinkäthyl in gewöhnlichen Glasgefäfsen darstellen lassen. Man bringt in eine tubulirte Retorte ein (mit wasserfreier Phosphorsäure vollständig entwässertes) Gemenge von gleichen Vol. Jodäthyl und Aether und granulirtes, mit Schwefelsäure angeätztes und nach dem Abwaschen scharf getrocknetes Zink. Die Retorte steht durch den Tubulus mit einem Kohlensäureentwickelungsapparat und durch den anfangs etwas aufwärts gerichteten Hals mit einer Vorrichtung in Verbindung, welche (durch Absperrung mit Quecksilber) erlaubt, dafs während der Operation ein nahezu constanter Druck von $\frac{1}{4}$ Atmosphäre in der Retorte stattfindet. Man füllt den Apparat mit trockener Kohlensäure, läfst das Ganze etwa 6 Stunden stehen, *ohne zu erwärmen* (um eine mögliche Explosion bei zu rasch eintretender Reaction zu vermeiden), unterbricht dann die Communication mit dem Kohlensäureapparat durch Unterbindung des Caoutschuk-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 374. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 22; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXII, 487.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

rohrs, und erwärmt dann zuerst die Retorte, dann die Vorlage (erstere auf nahe den Siedepunkt des Wassers, letztere gelinder) mit Hülfe von Wasserbädern, wo nach 6 Stunden die Einwirkung beendet ist. Man stellt nun (zur Vermeidung des Eindringens von Luft während des Erkaltens) die Communication des Kohlensäureapparats mit der Retorte wieder her und verbindet dieselbe (unter fortwährendem Zuleiten von Kohlensäure) bei geneigtem Hals mit einer Kühlvorrichtung, welche ebenfalls und vorher schon sammt Vorlage sorgfältig mit Kohlensäure gefüllt ist. Die Retorte wird mittelst eines Oelbades erhitzt. Will man reines Zinkäthyl darstellen, so wird dieses in einer zwischen Retorte und Kühlapparat angebrachten Vorlage aufgefangen. Will man nur das Gemenge von Zinkäthyl und Aether, so verbindet man den Retortenhals unmittelbar mit der Kühlröhre. Derselbe Apparat kann auch zu weiteren Versuchen mit dem gewonnenen Zinkäthyl benutzt werden. Pebal hat nachträglich (1) nochmals darauf aufmerksam gemacht, daſs das Gelingen der Darstellung wesentlich von der molecularen Beschaffenheit des Zinks abhängt; blankes granulirtes Zink wirkt unter den gegebenen Umständen fast gar nicht ein, während, wenn die äuſsere Schicht der Zinkkörner oder Blättchen durch *starkes Aetzen* entfernt wird, die Bildung von Zinkäthyl vollständig und rasch von Statten geht. Pebal empfiehlt auſserdem, zwischen der Retorte und der oben erwähnten Manometervorrichtung einen Kühler einzuschieben, um gleich Anfangs stärker erwärmen zu können, ohne die Tension der Dämpfe in der Retorte zu sehr zu steigern. Zur Darstellung gröſserer Mengen des Zinkäthyls ist es besser ein kupfernes Destillationsgefäſs anzuwenden.

A. Borodin (2) hat das Verhalten einiger zusammen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 105. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 8.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

gesetzten Aether gegen Zinkäthyl untersucht. Bei mehrstündigem Erhitzen eines Gemenges von monochloressigs. Aethyl, Jodäthyl und überschüssigem Zink auf 100° bildet sich eine dunkelbraune zähe Masse, welche aus Jodzink, Chlorzink, den Zinksalzen der Essigsäure und Monochloressigsäure nebst etwas Zinkäthyl und harzigen Substanzen besteht. Eine aufschwimmende farblose Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus verdichtetem Aethyl. In einem Gemenge von monobrombenzoës. Aethyl (bei 260° siedend), Jodäthyl und Zink entsteht bei 100 bis 150° nur Zinkäthyl, welches seinerseits bei 160 bis 165° auf das monobrombenzoës. Aethyl einwirkt. Die kaum bräunliche, zähe, undeutlich krystallinische Masse enthält dann, neben condensirtem Aethyl und unzersetztem Zinkäthyl, Jodzink, monobrombenzoës. Zink und eine secundär entstandene neutrale ölartige Flüssigkeit. Aus benzoës. Aethyl entsteht bei ähnlicher Behandlung Aethyl, Jodzink und benzoës. Zink; essigs. Aethyl verhält sich dem monochloressigs. Aethyl analog, indem schon bei 100° die Masse sich stark bräunt und neben Aethyl auch andere Gase sich bilden. Das Zinkäthyl wirkt demnach auf zusammengesetzte Aether gerade so ein wie Jodäthyl, indem Aethylgas und das entsprechende Zinksalz sich bildet; bei weniger stabilen zusammengesetzten Aethern treten auch secundäre Zersetzungen ein. Eine Substitution von Wasserstoff innerhalb des Säureradicals durch Aethyl findet nicht statt.

Nach Versuchen von Wanklyn und Carius (1) wirkt Zinkäthyl auf die Chloride und Jodide von Silber, Kupfer, Eisen und Nickel bei gewöhnlicher Temperatur heftig ein, es entwickeln sich reichlich Gase, welche aber je nach der angewendeten Metallverbindung verschieden sind. Sorgfältig getrocknetes *Kupferjodür* oder *Kupfer-*

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 69; Ann. ch. phys. [3] LXIV, 183; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 301; Chem. Centr. 1862, 111; Rép. chim. pure IV, 219.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

chlorid entwickeln in Berührung mit Zinkäthyl schon in der Kälte unter Erwärmung Gas; wurde dabei die Erwärmung nicht vermieden, so bestand jenes aus Aethylwasserstoff mit wenig Aethylgas, dessen Menge zunimmt bei weniger heftiger Reaction. Bringt man das mit seinem gleichen Volum Aether vermischte Zinkäthyl zu dem unter Aether befindlichen Kupferchlorid und kühlt man das Entwickelungsrohr durch Eiswasser ab, so besteht das von Wasser und Aetherdampf befreite Gas aus Aethylgas, mit veränderlichen Mengen, bis zu 20 pC., Aethylen und Aethylwasserstoffgas. In allen Fällen besteht der im Entwickelungsrohr bleibende Rückstand bei Anwendung von überschüssigem Zinkäthyl aus einem rothen Pulver, welches sich als metallisches Kupfer erwies. *Chlorsilber* entwickelt mit Zinkäthyl selbst bei Anwendung eines starken Zusatzes von Aether rasch und heftig Gase, welche Gemenge von Aethylen mit Aethylwasserstoff und Aethylgas sind, während metallisches Silber zurückbleibt. Bringt man zu *Eisenjodür* (1), welches sich in einem Entwickelungsrohr unter Aether befindet, überschüssiges, mit seinem gleichen Volum Aether verdünntes Zinkäthyl, so findet sogleich reichliche Gasentwickelung statt und die Temperatur steigt um einige Grade. Die Gasentwickelung wird etwas verlangsamt durch Abkühlung in Eiswasser, aber auch hierbei ent-

(1) Zur Darstellung des Eisenjodürs, FeJ, wurde Eisenfeile im ge bedeckten Porcellantiegel rasch zum Glühen erhitzt; dabei in kleinen Mengen, zur Verhütung der Oxydation des Eisens, Jod zugesetzt, s bald die Glühhitze erreicht war gröfsere Mengen desselben zugef und die geschmolzene Masse so lange erhitzt, bis sich an den Tiegelrändern nur noch wenig Joddampf zeigte, und darauf gut bedeckt erkalten gelassen. Die glühendflüssige Masse scheint nicht Eisenjodür, sondern wenigstens zum Theil eine höhere Jodverbindung zu sein; sobald näm lich ihre Temperatur nur wenig unter die Glühhitze sinkt, entwickelt sie plötzlich grofse Mengen Joddampf; im Tiegel bleibt eine flüs Masse, die nach dem Erkalten reines Eisenjodür als graue blätt Masse darstellt.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

wickelt sich ein bedeutendes Volum Gas, welches viel Aethylen (bei drei Versuchen wurden 64,95 pC., 71,23 pC. und 89,6 pC. Aethylengas gefunden) enthält, nach dessen Absorption durch wasserfreie Schwefelsäure der Rest sich als ein Gemenge von Aethylgas, Aethylwasserstoff und Wasserstoff ergab. Nach beendeter Reaction blieb im Entwickelungsgefäſs ein Rückstand, welcher nach dem Auswaschen mit reinem Aether ein dem metallischen Eisen ähnliches schwarzes Pulver darstellt. Gelinde erwärmt entwickelt dasselbe reines Wasserstoffgas, woraus sich die Anwesenheit des letzteren in dem bei der Darstellung des Körpers entwickelten Gase erklärt. Derselbe läſst sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abschluſs von Feuchtigkeit unverändert aufbewahren, beim Uebergieſsen desselben mit destillirtem Wasser entwickelt sich Wasserstoffgas (1), unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxydul. Die Versuche, die Zusammensetzung des *Eisenwasserstoffs* festzustellen, scheiterten daran, daſs derselbe stets mit metallischem Eisen gemengt erhalten wird, und daſs sowohl metallisches Eisen, wie der Eisenwasserstoff mit verdünnter Salzsäure oder mit Salzsäuregas Eisenchlorür und Wasserstoff bilden. Die groſse Leichtigkeit, womit der Eisenwasserstoff sich selbst mit Wasser umsetzt, scheint ihn besonders geeignet zu machen, um in Verbindungen Sauerstoff, Chlor u. s. w. durch Wasserstoff zu ersetzen, mit welchen Versuchen Wanklyn und Carius beschäftigt sind.

Kekulé (2) sucht die von mehreren Seiten (3) in Zweifel gezogene Existenz der von Löwig beschriebenen Zinnäthyle von complicirterer Zusammensetzung aufrecht zu erhalten und sie von der vieratomigen Natur des Zinns

(1) Durch Wasserstoff reducirtes Eisen entwickelt in Berührung mit dem Wasser auch beim Erwärmen auf 50 bis 60° kein Wasserstoff[illegible]. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 190; im Ausz. Rép. chim. pure [illegible], 118. — (3) Strecker, Jahresber. f. 1858, 387; Wurtz, Rép. chim. pure III, 62; Gerhardt, Traité chim. org. II, 382.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

(Sn = 118) abzuleiten. Die Aethylverbindungen des Zinns lassen sich dann alle als Zinnjodid betrachten, in welchem Jod durch Aethyl vertreten ist :

SnJ_4 = SnJJJJ . . . . Zinnjodid
$SnAeJ_3$ = $Sn(C_4H_5)_3J$ . . . Stannmonäthyljodid (unbekannt)
$SnAe_2J_2$ = $Sn(C_4H_5)_2J_2$ . . . Stanndiäthyljodid (Stannäthyljodid)
$SnAe_3J$ = $Sn(C_4H_5)_3J$ . . . Stanntriäthyljodid (Stannsesquiäthyljodid)
$SnAe_4$ = $Sn(C_4H_5)_4$ . . . Stanntetrathyl (Stanndiäthyl).

Die letzte ist der neutrale Aether des Zinns, die bei den anderen verhalten sich wie Jodide von Radicalen deren Basicität durch die Anzahl der Jodatome ausgedrückt ist. Isolirt sind Stannteträthyl, Sn_2Ae_4, Stanntriäthyl, Sn_2Ae_6 und Stanndiäthyl, Sn_2Ae_4; die beiden letzteren haben im isolirten Zustande eine verdoppelte Molecularformel. Ersetzt man im Stanntriäthyl und Stanndiäthyl das Aethyl durch Jod, so entstehen zwei neue Reihen von Jodiden :

$SnAe_4$	Sn_2Ae_6	Sn_2Ae_4
$SnAe_3J$	Sn_2Ae_5J	Sn_2Ae_3J
$SnAe_2J_2$	$Sn_2Ae_4J_2$	

In diese Reihen gehört Löwig's Aethstannäthyljodid Sn_2Ae_5J oder (Sn = 59) Sn_4Ae_5J ; des Methylenstannäthyljodid, $Sn_2Ae_4J_2$ oder $Sn_4Ae_4J_2$ und das Acetstannäthyljodid Sn_2Ae_3J oden Sn_4Ae_3J. Existiren die Radicale dieser Jodide im isolirten Zustande, so haben sie eine verdoppelte Formel (wie Löwig's Aethstannäthyl, Sn_4Ae_{10}, aus welchem durch Ersatz von Aethyl durch Jod das Elaylstannäthyljodid $Sn_4Ae_8J_2$ oder (Sn = 59) $Sn_8Ae_8J_2$ = Sn_4Ae entsteht). Die Zinnäthyle, welche Löwig beschrieben hat lassen sich demnach alle auf die Formeln $SnAe_4$, Sn_2Ae Sn_2Ae_4, Sn_4Ae_{10} zurückführen. Für diese Betrachtung spricht die Beobachtung von Frankland (1), daſs aus Stanndimethyldiäthyl durch Einwirkung von Jod das Methylenstannäthyljodid (Joddistannäthyl) gebildet wird.

(1) Jahresber. f. 1859, 412.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

M. Heeren (1) hat im Anschluſs an die früheren Untersuchungen von Wöhler (2), Mallet (3), Wöhler u. Dean (4) über das Telluräthyl und das Tellurmethyl eine erneute Untersuchung, namentlich bezüglich der von diesen Körpern gebildeten Salze vorgenommen. Das Telluräthyl wurde nach der von Wöhler (5) angegebenen Methode, durch Destillation einer concentrirten Lösung von ätherschwefels. Kali mit Tellurkalium, dargestellt; sein Siedepunkt liegt bei 98°. — *Salpeters. Telluräthyloxyd* $C_4H_5TeO, HO + C_4H_5TeO, NO_5$, bildet sich bei gelindem Erwärmen von Telluräthyl mit mäſsig concentrirter Salpetersäure, unter heftiger Entwickelung von Stickoxydgas; die wasserhelle Lösung scheidet beim Erkalten gut ausgebildete, dem monoklinometrischen System angehörende Krystalle aus, welche sich in Wasser und Weingeist leicht lösen. Die wässerige Lösung des Salzes reagirt sauer; Alkalien bewirken darin keinen Niederschlag; schweflige Säure fällt Telluräthyl als dunkelrothe Tropfen; Schwefelwasserstoff scheidet einen, beim Erhitzen der Flüssigkeit zu schwarzen Tropfen schmelzenden Körper aus. Bei Zusatz von concentrirter Salzsäure entsteht zuerst eine milchige Trübung, aus welcher sich bald ein farbloses, schweres Oel, das *Telluräthylchlorür* C_4H_5TeCl, abscheidet, welches in Wasser wie in Salzsäure etwas löslich ist, unangenehm knoblauchartig riecht und erst bei sehr hoher Temperatur unzersetzt destillirt. Bezüglich des *Telluräthyloxychlorürs*, des *Telluräthyl-Bromürs* und *-Oxybromürs*, des *Telluräthyl-Jodürs* und *-Oxyjodürs*, wie auch des freien *Telluräthyloxyds*, stimmen Heeren's Angaben mit denen im Jahresber. f. 1852, S. 590 f. mitgetheilten von Wöhler

(1) Ueber Telluräthyl- und Tellurmethylverbindungen (Inaugural-Dissertation), Göttingen 1861; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 916. — (2) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXI, 396 und diesen Jahresber. f. 1852, 590 f. — (3) Jahresber. f. 1851, 509. — (4) Jahresber. f. 1855, 551 f. — (5) Jahresber. f. 1852, 592 f.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

auf das Genaueste überein; auch bezüglich *des schwefels.* wie *oxals. Telluräthyloxyds* fügen Heeren's Untersuchungen dem a. a. O. Gegebenen nichts wesentlich Neues hinzu. Das *kohlens. Telluräthyloxyd* erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in die wässerige Lösung von Telluräthyloxyd und Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum, oder durch Behandlung des Oxychlorürs mit *kohlens. Silberoxyd*, im ersteren Falle als weifse, wenig krystallinische, in Wasser nur theilweise lösliche Masse, im letzteren in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen. Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Chlorwasserstoffsäure wird ölförmiges Chlorür abgeschieden. Durch Einwirkung von cyans. Silberoxyd auf Telluräthyloxychlorür erhält man eine Lösung, welche sich an der Luft blau färbt; beim Verdunsten im leeren Raume hinterbleibt eine schwarze Masse (Tellur), mit wenigen Krystallen untermischt, welche *cyans. Telluräthyloxyd*, $C_4H_5TeO, HO + C_4H_5TeO, C_2NO$ sein können. Das *ameisens. Telluräthyloxyd* $C_4H_5TeO, HO + C_4H_5TeO, C_2HO_3$, läfst sich durch directes Sättigen der Lösung des Telluräthyloxyds mit Ameisensäure darstellen; am besten erhält man es durch Behandeln von Telluräthyloxychlorür mit ameisens. Bleioxyd, Verdunsten des Filtrates zur Trockene und Behandeln des Rückstandes mit siedendem Alkohol, welcher das ameisens. Salz löst und beim Verdunsten in farblosen, fettglänzenden, in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Krystallen liefert. Das dem ameisens. Salze sehr ähnliche *essigs. Salz* $C_4H_5TeO, HO + C_4H_5TeO, C_4H_3O_3$, wurde durch Behandeln des Oxychlorürs mit essigs. Silberoxyd erhalten; es bildet wasserhelle, anscheinend dem tesseralen System angehörende Krystalle, welche sich leichter in Alkohol als in Wasser lösen und aus deren Lösung Jodkalium citrongelbes Jodtelluräthyl fällt. — Das *Tellurmethyl* wurde in derselben Weise, nach der Methode von Wöhler und Dean (1), durch Destillation von Tellurkalium mit ein-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 591 f.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

concentrirten Lösung von methylätherschwefels. Baryt, dargestellt. Es ist ein fast farbloses Oel (1), welches sich in Salzsäure und Wasser nur sehr wenig löst; Alkohol löst es auf und hinterläfst es wieder beim Verdunsten als gelbes Oel. Für das durch Einwirkung mäfsig concentrirter Salpetersäure auf Tellurmethyl entstehende *salpeters. Tellurmethyloxyd* giebt Heeren die Formel $C_2H_3TeO, HO + C_2H_3TeO, NO_5$; dasselbe löst sich in Wasser und Weingeist. Das *Tellurmethylchlorür* C_2H_3TeCl, scheidet sich, wenn man die heifse und etwas überschüssige Salpetersäure haltende Lösung des salpeters. Salzes mit Salzsäure versetzt, als farbloses, schweres, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel ab; auch beim Versetzen der Lösung des *Oxychlorürs* mit Salzsäure erhält man das Chlorür als farbloses Oel. Das *Tellurmethylbromür*, C_2H_3TeBr ist dem Chlorür isomorph; es bildet wasserhelle kurze sechsseitige Prismen, welche bei 89° schmelzen. Es löst sich leicht in Ammoniak unter Bildung von *Oxybromür*, $C_2H_3TeO + C_2H_3TeBr$, welches beim Verdunsten in schönen Krystallen erhalten wird. Die Darstellung des reinen *Tellurmethyl-Oxyds* im trockenen Zustande ist Heeren nicht gelungen; die durch Zersetzen des Oxychlorürs mittelst frisch gefälltem Silberoxyd resultirende, stark alkalische Lösung des Oxydes, trübt sich rasch und hinterläfst beim Verdunsten im leeren Raum nichts als Tellur; Heeren glaubt, die Base zerfalle dabei in Tellur und Methyläther. Das *schwefels. Tellurmethyloxyd* $C_2H_3TeO, HO + C_2H_3TeO, SO_3$, kann durch Sättigen der Base mit Schwefelsäure, oder durch Digestion des Oxychlorürs mit schwefels. Silberoxyd erhalten werden. Beim Eintropfen von Phosphorsäure in die Lösung von Tellurmethyloxyd entsteht ein citrongelber, in Wasser und Weingeist unlös-

(1) Heeren glaubt annehmen zu müssen, dafs eine gelbliche Färbung, wie sie auch Wöhler und Dean gefunden, von einer geringen Beimengung eines Mehrfach-Tellurmethyls herrühre.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

licher Niederschlag von *phosphors. Tellurmethyloxyd*, welcher sich am Lichte grau färbt und beim Erhitzen zu einem braunen Körper (TeP?) schmilzt. Wird das gelbe Pulver mit Phosphorsäure übergossen, so löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen farblose Krystalle liefert, aus deren wässeriger Lösung Ammoniak das gelbe unlösliche phosphors. Salz und Salzsäure das weifse Chlorür fällt. Das *kohlens. Salz*, $C_2H_3TeO, HO + C_2H_3TeO, CO_2$, krystallisirt schwer; das *essigs. Salz*, $C_2H_3TeO, HO + C_2H_3TeO, C_4H_3O_3$, bildet gut ausgebildete wasserhelle Würfel, die einen unangenehmen Geschmack besitzen, an der Luft mit der Zeit in ein amorphes weifses Pulver zerfallen, nicht in kaltem Weingeist, aber leicht in Wasser löslich sind. Die Lösung reagirt neutral, schweflige Säure fällt gelbes Tellurmethyl, Salzsäure weifses Chlorür, während Jodkalium keinen Niederschlag erzeugt. Das *ameisens. Tellurmethyloxyd*, $C_2H_3TeO, HO + C_2H_3TeO, C_2HO_3$, krystallisirt in zerfliefslichen farblosen Nadeln, deren Lösung neutral reagirt; Salzsäure fällt daraus das Chlorür als farbloses Oel, Alkalien bewirken keinen Niederschlag. Das *oxals. Salz*, $C_2H_3TeO, HO + C_2H_3TeO, C_2O_3$, krystallisirt in tesseralen Formen; es ist in Wasser schwieriger löslich als in Weingeist und seine Lösung reagirt neutral; Salzsäure fällt daraus weifses Chlorür. Bezüglich der Darstellungsmethoden der zuletzt beschriebenen Salze bemerken wir, dafs dieselben denen der entsprechenden Aethylverbindungen gleich sind. — Leitet man in die Lösung eines Tellurmethyloxydsalzes Schwefelwasserstoff, so entsteht sogleich ein orangegelber Niederschlag, welcher beim Erwärmen oder starken Schütteln zusammenballt und als schwere schwarze Tropfen zu Boden sinkt, die bei der Digestion mit Aether an diesen Tellurmethyl abgeben, während Zweifach-Schwefeltellur als schwarzes Pulver zurückbleibt : $C_2H_3TeO + C_2H_3TeCl + 2\,HS = C_2H_3Te + TeS_2 + HCl + C_2H_3 + HO$.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Landolt (1) hat im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (2) neuere Untersuchungen über das Stibmethyl und dessen Verbindungen veröffentlicht. Man erhält das Stibmethyl leicht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine Legirung von 4 Th. Antimon und 1 Th. Natrium, welche zuvor fein gepulvert und mit dem gleichen Volum Quarzsand gemischt in kleine Kolben gebracht wird. Beim Erwärmen verflüchtigt sich zuerst Jodmethyl und hierauf Stibmethyl, welche beiden Producte man indessen nicht getrennt auffangen kann. Man verbindet daher am besten die Kolben mit einer dreihalsigen Flasche, welche halb mit Wasser gefüllt ist und durch die ein Strom von Kohlensäure geleitet wird. Das beim Erwärmen der Kolben übergehende und sich am Boden der Flasche ansammelnde Gemenge von Stibmethyl und Jodmethyl verwandelt sich bald in eine feste Masse von Stibmethyliumjodid ($Sb(C_2H_3)_4J$), die durch Schütteln mit dem überstehenden Wasser gelöst und so von überschüssigem Jodmethyl getrennt werden kann. Das Stibmethyliumjodid, welches man durch Eindampfen der wässerigen Lösung gewinnt (3), wird scharf getrocknet, mit dem gleichen Gewicht von feingepulvertem Antimonkalium gemischt und in kleinen Kolben, welche mit einer als Vorlage dienenden Retorte, in welcher sich etwas gepulvertes Antimonkalium befindet, verbunden sind und durch die ein Kohlensäurestrom geleitet wird, erhitzt. Das dabei übergehende Stibmethyl wird schliefslich in mit Kohlensäure gefüllte Vorlagen abdestillirt. — Das reine Stibmethyl $Sb(C_2H_3)_3$ bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche, zwiebelartig riechende Flüssigkeit, welche bei 80,6° siedet und bei 15° ein spec. Gew. von 1,523 zeigt. Es löst sich nur wenig in Wasser und in verdünntem Alko-

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 328; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 270. — (2) Jahresber. f. 1851, 501 f. — (3) Beim Verdunsten dieser Lösung von Landolt erhaltene Krystalle sind durch vom Rath krystallographisch bestimmt; vgl. Jahresber. f. 1860, 375.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

hol, mit absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff läfst es sich dagegen leicht vermischen. Es oxydirt sich leicht an der Luft, aber nur bei gröfseren Quantitäten findet dabei eine Entflammung, unter vorheriger Entwickelung von Rauch statt. Wasserstoffgas, in welchem man etwas Stibmethyl verdunsten läfst, erlangt Selbstentzündlichkeit. Mit Chlor und Brom vereinigt sich das Radical ebenfalls unter Feuererscheinung. Eine alkoholische Lösung von Stibmethyl scheidet aus Goldchlorid, Quecksilberchlorid und salpeters. Silberoxyd die Metalle ab. — Das Stibmethyl stellt wie das Stibäthyl ein zweiatomiges Radical dar, welches sich direct mit O_2, S_2, Cl_2 u. s. w. vereinigt. Die Stibmethylverbindungen schmecken alle bitter; beim Erhitzen im Röhrchen zersetzen sie sich sämmtlich unter Entwickelung weifser antimonhaltiger, an der Luft meist selbstentzündlicher Dämpfe. Das *Stibmethyloxyd*, $Sb(C_2H_3)_3O_2$, läfst sich durch langsame Oxydation des Stibmethyls an der Luft nicht rein erhalten. Zu seiner Darstellung zersetzt man am besten die wässerige Lösung des schwefels. Salzes durch Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, dampft nach dem Abfiltriren ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt das Oxyd als eine strahlig-krystallinische durchscheinende Masse, welche bitter schmeckt, sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht auflöst. Die wässerige Lösung giebt mit Salzsäure einen voluminösen weifsen krystallinischen Niederschlag von Stibmethylchlorid $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$; Brom- oder Jodwasserstoffsäure bilden das entsprechende Bromid und Jodid. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entsteht Stibmethylsulfid $Sb(C_2H_3)_3S_2$. Essigs. Bleioxyd, schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul erzeugen in der wässerigen Lösung des Stibmethyloxyds Niederschläge, dagegen wird dieselbe durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid und salpeters. Silberoxyd nicht gefällt; mit letzterem findet beim Erwärmen Schwärzung statt. Frisch gefälltes Sil-

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

beroxyd wird von der wässerigen Lösung, unter Bildung einer braunen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, in nicht unbedeutender Menge aufgenommen. — Bei der langsamen Oxydation des Stibmethyls an der Luft (beim Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung desselben) erhält man eine durchsichtige klebrige Masse, welche als Hauptbestandtheil Stibtrimethyloxyd, daneben aber noch das Oxyd des bis jetzt unbekannten *Stibdimethyls* enthält. Leitet man in die wässerige Lösung der Masse Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein starker gelber Niederschlag von der Farbe des Schwefelcadmiums : $Sb(C_2H_3)_2S_3$; die davon abfiltrirte Lösung ergiebt beim Verdunsten krystallinische Schuppen von Stibtrimethylsulfid. Die Schwefelverbindung des Stibdimethyls ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether; von Schwefelammonium wird sie leicht aufgenommen und durch Säurezusatz wieder ausgefällt. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Verbindung noch unter 100° und liefert bei stärkerem Erhitzen selbstentzündliche Dämpfe. Das erwähnte *Stibtrimethylsulfid*, $Sb(C_2H_3)_3S_2$, kann direct durch Erwärmen einer ätherischen Lösung des Radicals mit Schwefel, oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die verdünnte wässerige Oxydlösung erhalten werden. Beim Verdampfen bleiben kleine glänzende Schuppen, die leicht in Alkohol und Aether, in Wasser schwer löslich sind, mercaptanähnlich riechen, beim Erhitzen rothes Schwefelantimon hinterlassen und deren wässerige Lösung aus Metallsalzen Schwefelmetalle fällt. Reines Stibmethyl entzündet sich in Chlorgas unter Bildung von *Stibmethylchlorid*, $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$, welches man auch durch Einleiten von Chlorgas in mit Schwefelkohlenstoff vermischtes Stibmethyl, oder durch Versetzen des Oxydes oder einer anderen Stibmethylverbindung (1) mit Salzsäure erhält. Das Stibmethylchlorid

(1) Freies Stibmethyl zersetzt Salzsäure nur unter erhöhtem Druck.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

krystallisirt aus wässeriger Lösung nach vom Rath's Messungen in hexagonalen Combinationen, P . ∞P, mit Neigungen von P : ∞P = 144°25′ und P : P in der Endkante 132°0′, woraus sich das Verhältnifs der Nebenaxe zur Hauptaxe = 1 : 1,2102 berechnen läfst. Es ist geruchlos, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich; die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten die Verbindung in sehr feinen Nadeln; concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus derselben sogleich Chlorwasserstoffsäure. Das *Stibmethylbromid*, $Sb(C_2H_3)_3Br_2$, welches sich bei Zusatz von Brom zu einer alkoholischen Stibmethyllösung als weifser krystallinischer Niederschlag ausscheidet, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, beim Erwärmen leicht und liefert die heifse wässerige Lösung beim Abkühlen dem Chlorid isomorphe Krystalle. Tropft man Stibmethyl auf festes Jod, so findet Entzündung statt; mischt man die beiden Körper in alkoholischer Lösung, so scheidet sich unter Entfärbung das *Stibmethyljodid*, $Sb(C_2H_3)_3J_2$, als ein voluminöses Haufwerk feiner weifser Nadeln ab, die sich leicht in heifsem Wasser und Alkohol und nur wenig in Aether lösen. Aus der wässerigen Lösung wurden Krystalle erhalten, welche sechsseitige Prismen mit Gradendfläche darstellten; die Krystalle werden nach und nach gelb und undurchsichtig (1). — Die Oxyhaloïdverbindungen des Stibmethyls wurden nach dem von Strecker (2) zur Gewinnung der entsprechenden Aethylkörper angegebenen Verfahren erhalten. Eine wässerige Lösung des Chlorids, Bromids oder Jodids wurde in zwei

(1) Beim Erhitzen des Jodids in Kohlensäure färbt es sich schon unter 100° gelb; bei 107° schmilzt es unter Bildung einer orangerothen festen Masse, während zugleich gelbe, unangenehm riechende, an der Luft allmälig fest werdende Tropfen sich verflüchtigen. Der orangerothe Körper, welcher sich schwer in Wasser und in Alkohol löst, entsteht auch beim längerem Erwärmen einer wässerigen oder alkoholischen Lösung des Jodids. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 386 f.

Hälften getheilt, die eine durch Behandlung mit Silberoxyd in Stibmethyloxyd übergeführt, der filtrirten Flüssigkeit die andere Hälfte zugesetzt und alsdann bei gelinder Wärme verdunstet. Das *Oxychlorid*, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3Cl_2$, bildete harte glasglänzende reguläre Octaëder, löslich in Wasser und Alkohol; das ebenfalls in regulären Octaëdern krystallisirende *Oxybromid*, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3Br_2$, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol; das in citronengelben regulären Octaëdern krystallisirende *Oxyjodid*, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3J_2$, zersetzt sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung und diese riecht dann stark nach Stibmethyl. — Das *neutrale salpeters. Stibmethyloxyd* $\left.\begin{matrix}Sb(C_2H_3)_3\\2(NO_4)\end{matrix}\right\}O_4$ erhält man entweder durch Lösen des Oxydes in verdünnter Salpetersäure, oder durch Zersetzung des Jodids mit salpeters. Silberoxyd. Die Krystalle zeigen wawellitähnliche Formen und verpuffen beim Erhitzen auf Platinblech unter Zurücklassung von Antimonoxyd. Das *neutrale schwefels. Salz*, $\left.\begin{matrix}Sb(C_2H_3)_3\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4$, wurde durch Zersetzen des Jodids mittelst schwefels. Silberoxyds dargestellt und nach dem Verdunsten der Lösung als eine weifse harte, undeutlich krystallisirte Salzkruste erhalten, die sich in Wasser leicht, schwer in Alkohol löst und sich beim Erhitzen unter Ausgabe sauer reagirender Dämpfe zersetzt. — Die Versuche, welche Landolt angestellt hat, Haloïdverbindungen einatomiger Säureradicale (Benzoyl, Acetyl) an Stibmethyl zu binden, sind resultatlos geblieben.

Chloroform.

B. Hirsch (1) hat seine bei der Darstellung des Chloroforms gemachten Erfahrungen veröffentlicht. Als bestes Verhältnifs empfiehlt Er, auf 100 Th. trockenen (mit 4 Th. Wasser angerührten) Chlorkalk mindestens 17$^1/_2$

(1) Arch. Pharm. [2] CVII, 137.

bis 20 Th. Alkohol von 90° Tralles anzuwenden. Das (etwa 8 pC. des Chlorkalks betragende) rohe Chloroform wird zuerst durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und dann nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium durch Rectification bei 56° so rein erhalten, dafs es sich mit Schwefelsäure nicht färbt.

Nach Mich. Pettenkofer (1) erhält man die reichlichste Ausbeute an Chloroform, wenn die Destillation der Mischung von wässerigem Chlorkalk und Alkohol nicht unter 65° und nicht über 73° vorgenommen wird. Er zertheilt den Chlorkalk in einem mit Kühlrohr versehenen Fafs mit heifsem Wasser und fügt den Alkohol der Lösung erst dann zu, wenn sie 65° zeigt. Die Destillation geht dann von selbst vor sich oder wird durch einen Strom Wasserdampf eingeleitet.

Vierfach-nitrirtes Formen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von L. Schischkoff (2) ist das aus Trinitroacetonitril nach der Gleichung $C_4(NO_4)_3N + 2H_2O_2 = C_2O_4 + NH_3 + C_2(NO_4)_3H$ entstehende Nitroform (3) (dreifach-nitrirtes Formen) eine starke Säure; sein Atom Wasserstoff läfst sich leicht durch Metalle (Kalium, Natrium, Ammonium, Zink, Quecksilber, Silber u. s. w.) ersetzen, unter Bildung wahrer Salze. Andererseits kann dieser Wasserstoff auch durch Brom oder die Atomgruppe NO_4 ersetzt werden. Das Nitroform entfärbt sich, mit Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt, unter Bildung von Bromwasserstoff und eines ölartigen, in Wasser etwas löslichen, unter + 12° krystallinisch erstarrenden Körpers, $C_2(NO_4)_3Br$, welcher mit Wasser oder in einem Luftstrome unverändert destillirt, für sich erhitzt

(1) Aus N. Repert. f. Pharm. X, 103 in J. pharm. [3] XXXIX, 468. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 247; N. Petersb. Acad. Bull. IV, 194; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 534; J. pr. Chem. LXXXIV, 239; Chem. Centr. 1861, 753; Bull. soc. chim. 1861, 82; Rép. chim. pure IV, 135. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 283.

aber bei etwa 140⁰ zerfällt. Die nämliche Verbindung erhält man noch leichter durch Behandlung des Quecksilbersalzes, $C_2(NO_4)_3Hg$, in wässeriger Lösung mit Brom. Leitet man durch eine Mischung von Nitroform, rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bei 100⁰ einen Luftstrom, so geht eine Flüssigkeit über, welche auf Zusatz von Wasser einen ölartigen Körper abscheidet. Nach dem Waschen mit Wasser und Destilliren über Chlorcalcium ist derselbe farblos, bei + 13⁰ krystallinisch erstarrend, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. Er siedet bei 126⁰, hat die Formel $C_2(NO_4)_4$ und ist beständiger als Nitroform Er zersetzt sich beim raschen Erhitzen ohne Explosion, unter Entwickelung rother Dämpfe; in Berührung mit einer glühenden Kohle verursacht er das Verbrennen der letzteren; an einer Flamme entzündet er sich dagegen nicht.

Zweifach-nitrirtes Acetonitril.

Das aus Trinitroacetyl durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff entstehende *Dinitroammonyl* (1), $C_2(NO_4)_2(NH_4)N$, ist nach einer weiteren Mittheilung Schischkoff's (2) das Ammoniaksalz einer neuen Säure, des *Dinitroacetonitrils*, $C_2(NO_4)_2HN$. Man erhält letzteres, jedoch nicht rein, durch Schütteln einer mit Schwefelsäure vermischten Lösung des Dinitroammonyls mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein Syrup, in welchem sich nach und nach farblose, wasserhaltige Tafeln bilden. Das Kalisalz, $C_2(NO_4)_2KN$, und das durch Schlag explodirende Silbersalz, $C_2(NO_4)_2AgN$, sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus dem Dinitroacetonitril oder einem seiner Salze wieder Trinitroacetonitril. Behandelt man das Silbersalz bei

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 281. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 249; N. Petersb. Acad. Bull. IV, 196; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 532; J. pr. Chem. LXXXIV, 241; Chem. Centr. 1861, 765; Bull. soc. chim. 1861, 83; Rép. chim. pure IV, 186.

Alkohol. Gegenwart von Wasser mit Brom, so entsteht neben Bromsilber ein ölartiger Körper von der Formel $C_2(NO_4)_2BrN$. Schischkoff betrachtet die Existenz dieser Verbindungen als Stützen für die Formel der Knallsäure, $C_2(NO_4)H_2N$.

Eine Commission der pariser Academie der Wissenschaften, deren Berichterstatter Pouillet (1) war, hat eine Prüfung verschiedener Alkoholometer vorgenommen. — Auf einen Fehler bei der Theilung in Berlin angefertigter und officiell geprüfter Alkoholometer hat A. Kupffer (2) aufmerksam gemacht.

Ruau (3) hat aus der Kenntnifs des spec. Gewichtes, welches Gay-Lussac für wasserfreien Alkohol bestimmte, den Angaben des Letzteren über den Stand eines Cartier'schen Aräometers bei 15° in reinem Wasser und in wasserfreiem Alkohol, und darüber, welche Grade seines Alkoholometers und des Cartier'schen Aräometers sich entsprechen, die Gay-Lussac'schen Bestimmungen über das spec. Gewicht der Mischungen von Alkohol und Wasser rückwärts abgeleitet. Die von Ihm gefundenen Zahlen stimmen mit den von Berzelius mitgetheilten. — Die niemals vollständig bekannt gemachten Gay-Lussac'schen Originalbestimmungen des spec. Gewichtes von Mischungen aus Alkohol und Wasser sind von Collardeau (4) veröffentlicht worden. Hiernach ist für 15° das spec. Gew. S von solchem Weingeist, welcher in 100 Vol. V Volum wasserfreien Alkohol enthält, nach Gay-Lussac's Bestimmung:

(1) Compt. rend. LIII, 615; LIV, 357. — (2) Petersb. Acad. Bull. III, 355. — (3) Ann. ch. phys. [3] LXIII, 350; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXII, 375. — (4) Compt. rend. LIII, 925; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 375; Dingl. pol. J. CLXVI, 392.

Alkohol.

V	S	V	S	V	S	V	S
0	10000	25	9711	50	9348	75	8779
1	9985	26	9700	51	9329	76	8753
2	9970	27	9690	52	9309	77	8726
3	9956	28	9679	53	9289	78	8699
4	9942	29	9668	54	9269	79	8672
5	9929	30	9657	55	9248	80	8645
6	9916	31	9645	56	9227	81	8617
7	9903	32	9633	57	9206	82	8589
8	9891	33	9621	58	9185	83	8560
9	9878	34	9608	59	9163	84	8531
10	9867	35	9594	60	9141	85	8502
11	9855	36	9581	61	9119	86	8472
12	9844	37	9567	62	9096	87	8442
13	9833	38	9553	63	9073	88	8411
14	9822	39	9538	64	9050	89	8379
15	9812	40	9523	65	9027	90	8346
16	9802	41	9507	66	9004	91	8312
17	9792	42	9491	67	8980	92	8278
18	9782	43	9474	68	8956	93	8242
19	9773	44	9457	69	8932	94	8206
20	9763	45	9440	70	8907	95	8168
21	9753	46	9422	71	8882	96	8128
22	9742	47	9404	72	8857	97	8086
23	9732	48	9386	73	8831	98	8042
24	9721	49	9367	74	8805	99	8096
25	9711	50	9348	75	8779	100	7947

Chr. Fabian (1) hat das Verhalten der Selensäure zum Alkohol untersucht. Beim Mischen von absolutem oder höchst rectificirtem Alkohol mit Selensäurehydrat (2) findet Erwärmung statt, welche bis zu 80⁰ steigen kann; die Mischungen sind, wenn einmal das in geringer Menge sich abscheidende Selen sich abgesetzt hat, auch nach anhaltendem Erhitzen oder nach langem Stehen farblos. Bei der Destillation gleicher Gewichtstheile wasserfreien Alkohols und Selensäurehydrat ging von 104⁰ an ein ätherhaltiges Destillat über (3); als durch Verflüchtigen von Aether und Wasser die Selensäure vorwaltender geworden

(1) Vgl. in der S. 128 angef. Abhandl. — (2) Vgl. S. 129. — (3) Die Selensäure ist wie die Schwefelsäure fähig, Alkohol continuirlich in Aether umzuwandeln, und scheint die dafür günstigste Temperatur zwischen 140 und 150⁰ zu liegen.

Alkohol. und die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf 160 bis 180° gestiegen war, trat energische Einwirkung ein; das Gefäfs erfüllte sich mit einem dunkelgrünen Gase, der flüssige Theil schäumte heftig auf, nahm immer mehr an Consistenz zu, bis er zuletzt krystallinisch erstarrte. Bei dieser Einwirkung traten neben seleniger Säure (welche das grüne, sich zu weifsen zarten Prismen verdichtende, Gas bildet), hauptsächlich Ameisensäure und Kohlenoxyd und in geringerer Menge Alkohol und Essigsäure auf. — Zur Darstellung der *Aetherselensäure* erwärmt man eine Mischung gleicher Theile Alkohol und Selensäurehydrat längere Zeit bis 100°, verdünnt alsdann mit einem der Mischung gleichen Volum Wasser, sättigt mit reinem kohlens. Bleioxyd, filtrirt, engt im Vacuum etwa bis auf die Hälfte ein, fällt den gröfsten Theil des Bleioxyds durch Selensäure und den Rest durch Schwefelwasserstoff. Die erhaltene wässerige Säure kann nicht ohne Zersetzung concentrirt werden, die im Vacuum erhaltene ölige saure Flüssigkeit erwies sich als aus vorherrschender Selensäure und nur sehr wenig Aetherselensäure bestehend. Eine von Selensäure fast freie wässerige Lösung der Aetherselensäure (63 pC. derselben enthaltend) war eine wasserhelle, stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit von 1,162 spec. Gew. Die schon beim Aufbewahren rasch stattfindende Zersetzung der Aetherselensäure zu Weingeist und Selensäure erfolgt noch rascher beim Erwärmen. Die ätherselens. Salze zersetzen sich weit leichter, als die entsprechenden ätherschwefelsauren; eine Reduction der Selensäure scheint dabei nicht einzutreten. Namentlich rasch zersetzen sich, auch beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen, die krystallwasserhaltigen Salze unter Bildung von selens. Salz, freier Selensäure und Alkohol; beim Erhitzen dieser Salze im Glasröhrchen tritt anfangs Alkohol, dann selenige Säure auf, und zuletzt bleibt reines selens. Salz zurück. Bei der trockenen Destillation der kein Krystallwasser enthaltenden Salze tritt anfangs ebenfalls Alkohol auf, alsdann zeigen

sich unter geringer Schwärzung des Salzes aufser seleniger Säure übelriechende selenhaltige Producte, während selens. Salz mit etwas freiem Selen zurückbleibt. Destillirt man ein ätherselens. Salz mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Aether; bei Destillation mit essigs. Kali und Schwefelsäure, oder mit concentrirter Essigsäure erhält man ein nach Essigsäure riechendes Destillat; mit Kaliumsulfhydrat destillirt bildet sich vorherrschend Mercaptan. Die von Fabian untersuchten ätherselens. Salze lösen sich sämmtlich leicht in Wasser, nur theilweise in wasserfreiem Alkohol, nicht in Aether. Sie werden in entsprechender Weise, wie die ätherschwefels. Salze erhalten. Das *Kalisalz*, $KC_4H_5Se_2O_8$, eines der beständigsten Salze der Aetherselensäure (nicht absolut frei von selens. Salz zu erhalten) ist über Schwefelsäure getrocknet wasserfrei; es bildet kleine, fettig anzufühlende Schuppen von süfssalzigem, etwas kühlendem Geschmack; es ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol; wird die es umgebende Luft stark verdünnt, so zerfällt es zu freier Selensäure, selens. Kali u. a. Das *Barytsalz* ist aufserordentlich leicht zersetzbar. Das *Strontiansalz*, $SrC_4H_5Se_2O_8$, ist das beständigste; es krystallisirt aus der wässerigen (durch hineingebrachte Stückchen von kohlens. Strontian neutral erhaltenen) Lösung in Tafeln, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen und sich zersetzen; über Schwefelsäure halten sich dieselben während einiger Stunden anscheinend unverändert. Es löst sich das Salz leicht in Wasser und wässerigem Alkohol, schwer in wasserfreiem Alkohol, nicht in Aether, der es auch aus der alkoholischen Lösung wieder fällt. Das in kleinen Schuppen krystallisirende *Bleisalz* und noch mehr das *Kalksalz* sind aufserordentlich leicht zersetzbar. Beim Concentriren der wässerigen Lösung des *Kupfersalzes* im luftverdünnten Raume erhält man einen, aus kleinen fettig anzufühlenden Blättchen bestehenden Krystallbrei; durch Abgiefsen der Mutterlauge und rasches Trocknen zwischen Fliefspapier gelingt es, einen Theil

37*

Alkohol. dieses Salzes zu isoliren, dessen Kupferoxyd- und Selensäuregehalt mit der Formel $CuC_4H_5Se_2O_8 + 4 HO$ annähernd stimmte. Das *Silbersalz* bildet leicht zerfliefsliche Schuppen oder rundliche Körner, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösen. — Die ätherselens. Salze können mit den ätherschwefels. Salzen in isomorphen Mischungen krystallisiren. Durch Concentriren einer Mischung der Strontiansalze beider Säuren im luftverdünnten Raume wurden ziemlich grofse Tafeln erhalten, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $3 SrC_4H_5Se_2O_8 + 5 SrC_4H_5S_2O_8$ entsprach. Ein gemischtes Bleisalz wurde in ziemlich grofsen tafelförmigen, denen des ätherschwefels. Bleioxyds sehr ähnlichen Krystallen erhalten; ihre Zusammensetzung entsprach annähernd der Formel $2 (PbC_4H_5Se_2O_8 + 2 HO) + 3 (PbC_4H_5S_2O_8 + 2 HO)$. Auch die Darstellung eines gemischten Kupfersalzes gelang.

Schoonbroodt (1) beobachtete beim Vermischen einer wässerigen Lösung von unterchlorigs. Kali mit einer alkoholischen Lösung von Jod, bis zur Entfärbung der letzteren, die Bildung eines reichlichen, aus kleinen glänzenden Nadeln bestehenden Niederschlags, der sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löste und durch wässerige Kalilauge in Jodoform und Ameisensäure zersetzt wurde. Er glaubt defshalb, diese Verbindung sei *Jodal*, $C_4HJ_3O_2$.

Kekulé (2) hat das Verhalten des *Chlorals* zu Alkoholnatrium untersucht, von der Vorstellung ausgehend, dafs sich dabei ein äthylirtes Chloroform, $C_2(C_4H_5)Cl_3$, nach der Gleichung : $C_4HCl_3O_2 + C_4H_5NaO_2 = C_6H_5Cl_3 + C_2HNaO_4$ bilden könne. Es bilden sich aber beim Vermischen von Chloral mit einer alkoholischen Lösung von Alkoholnatrium unter Freiwerden von Wärme als Hauptproducte Chloroform und Ameisensäureäthyläther, nach

(1) Bull. soc. chim. 1861, 109. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 187; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 320; Rép. chim. pure IV, 117.

Alkohol.

der Gleichung : $C_4HCl_3O_2 + C_4H_6O_2 = C_2HCl_3 + C_2H(C_4H_5)O_4$. Das Alkoholnatrium dient demnach nur als Vermittler der Reaction. Alkoholische Kalilösung wirkt ähnlich, aber nicht Alkohol allein, obwohl beim Vermischen beider Körper starke Erhitzung eintritt. Neben den Hauptproducten bildet sich stets etwas Chlornatrium, ameisens. Natron, Aethyläther und eine geringe Menge einer höher siedenden Flüssigkeit, von welcher Kekulé vermuthet, sie sei Triäthylformoglycerin (Kay's (1) dreibasischer Ameisensäureäther).

Carius (2) hatte früher gezeigt, dafs durch Einwirkung von Phosphorsupersulfid PS_5 auf Alkohol neue ätherartige Körper entstehen, welche als Phosphorsäureäther anzusehen sind, deren Schwefel durch Sauerstoff theilweise ersetzt worden, und dafs wahrscheinlich jedem sauerstoffhaltigen Körper eine oder mehrere ihm analoger Sulfoverbindungen entsprechen, je nachdem er ein oder mehrere Atom Sauerstoff enthält. Carius (3) hat nun fast die ganze Reihe der an die gewöhnliche Phosphorsäure sich in dieser Art anschliefsenden Verbindungen dargestellt und dabei nachgewiesen, dafs sowohl Entstehungsweisen wie auch die chemischen Reactionen dieser Sulfokörper denen der Sauerstoffverbindungen völlig analog sind, und dafs die Sulfoalkohole genau in analoger Weise ätherartige Körper bilden, wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Unter diesen Körpern können, wie Carius früher schon zeigte, Isomerieen vorkommen, der Art, dafs der eine der beiden Körper den Sauerstoff, der andere den Schwefel innerhalb des Radicals enthält; die Untersuchung hat jedoch bewiesen, dafs solche Körper identisch sind, z. B.

(1) Jahresber. f. 1854, 550. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 441 f. — (3) L. Carius, Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren, besonders auch deren Sulfoderivate, Heidelberg; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXIX, 289; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 305.

Alkohol.

$\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$ ist identisch mit $\left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$. Die neutralen Aether und basischen Diäthylsäuren der eben bezeichneten Gruppe entstehen nun entweder 1) durch Einwirkung der Oxydhydrate oder Sulfhydrate, oder 2) der einfachen Oxyde oder Sulfide der Alkoholradicale auf Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorsupersulfid, oder 3) durch Einwirkung von Phosphoroxy- oder Sulfochlorid auf Oxy- oder Sulfoalkohol:

1) $$5\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2\,PO_5 = \left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_6 + 4\,HO$$

$$5\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2\,PS_5 = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} + 2\,HS + 2\,HO$$

$$5\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2\right) + 2\,PO_5 = \left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_6 + \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} + 4\,HO$$

$$5\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2\right) + 2\,PS_5 = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_6 + \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}S_6 + 4\,HS.$$

2) $$3\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2\,PS_5 = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_4\end{matrix}$$

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2\right) + 2\,PS_5 = 2\left[\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_6\right].$$

3) $$3\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) + PS_2Cl_3 = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\,HCl$$

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2\right) + PO_2Cl_3 = \left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_6 + 3\,HCl$$

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2\right) + PS_2Cl_3 = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_6 + 3\,HCl.$$

Die neutralen Aether der Reihe der gewöhnlichen Phosphorsäure sind tropfbare, auch bei $- 18^0$ nicht erstarrende Flüssigkeiten von gewürzhaftem, um so mehr knoblauchartigem Geruch, je mehr Schwefel sie enthalten. Nur der allein Sauerstoff und der allein Schwefel enthaltende Aether ist unzersetzt flüchtig, letzterer gegen 200^0 als farblose, sich bald röthlich färbende Flüssigkeit. Die drei zwischen diesen liegenden Oxysulfoäther zersetzen sich beim Erhitzen; sie geben gegen 160^0 unter heftigem Aufkochen Schwefeläthyl, das monosulfophosphors. Aethyl zugleich Aethyloxyd, mit welchem Aether unzersetzt übergeführt wird. Das mono- und disulfophosphors. Aethyl destilliren mit Wasserdämpfen unverändert, das tri- und tetraphosphors. Aethyl werden dabei unter Entwickelung

von Mercaptan und Schwefelwasserstoff zerlegt. Alkalien oder alkalische Schwefelmetalle, besonders in alkoholischer Lösung, bewirken die Bildung von Diäthylsäuren von gleichem Schwefelgehalte wie der Aether; das tetrasulfophosphors. Aethyl liefert gleichzeitig Diäthylsäuren von niedrigerem Siedepunkt. Werden die Aether mit Alkoholen im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so bildet sich die S_2 weniger als der Aether enthaltende Diäthylsäure und die Sulfide oder Doppelsulfide der Alkoholradicale. Mit Schwefelsäurehydrat erleiden die Aether folgende Zersetzung:

$$2\left[\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right|O_6\right] + 2\left(\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right|O_4\right) = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}O_{10} + 2\left(\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5,\ H\end{matrix}\right|O_4\right) + 2HO.$$

Ganz ähnlich wirken sehr concentrirte Lösungen von Phosphorsäure und Chlorcalcium. Bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure und es entstehen neutrale Aether der Metaphosphorsäurereihe. Das tetraphosphors. Aethyl zeigt indessen die genannten Reactionen nicht. Phosphorsuperchlorid bildet mit den neutralen Aethern der dreibasischen Reihe Chloräthyl, Phosphoroxychlorid, oder bei dem tetrasulfophosphors. Aethyl Phosphorsulfochlorid und Diäthylchlorid. Ueberschüssiges Phosphorsuperchlorid wirkt weiter ein, unter Bildung von Monäthyldichloriden, oder endlich von Phosphorsulfochlorid. Aehnlich wirken Phosphorjodür oder Jod und Phosphor. Die neutralen Sulfoäther bilden mit den Chloriden und Jodiden von Blei, Silber und besonders Quecksilber, schön krystallisirte Verbindungen. — Die *Diäthyltetrasulfophosphorsäure* $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}S_6$ krystallisirt in schwefelgelben durchsichtigen zerfliefslichen Prismen. Die *Diäthylmono-* und *Diäthyldisulfophosphorsäure* sind farblose zähe, sehr saure Flüssigkeiten, die im Vacuum langsam nadelförmige Krystalle liefern; sie riechen buttersäureähnlich und zerfliefsen an der Luft. Diese drei Säuren, wie auch die *Diäthyltrisulfophosphorsäure*, werden beim Erwärmen für sich auf 100°, wie auch beim Kochen ihrer wäs-

Alkohol.

serigen Lösungen unter Bildung von Mercaptan zersetzt. Die Salze der vier Säuren können durch directe Neutralisation mit Metalloxyden oder kohlens. Salzen, oder, die in Wasser unlöslichen, durch Fällung der betreffenden Metallsalze erhalten werden; die Salze der Diäthyltetrasulfophosphorsäure nur durch Fällung der ätherischen Lösung derselben mit den ätherischen Lösungen der Metallsalze. Die Salze sind, mit Ausnahme der zerfliefslichen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden trocken vollkommen licht- und luftbeständig; nur die Silber- und Quecksilbersalze der Diäthyltri- und Diäthyltetrasulfophosphorsäure schwärzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas. Beim Erhitzen werden sie um so leichter zerlegt, je mehr Schwefel sie enthalten; beim Glühen hinterlassen nur die Salze der Diäthylmonosulfophosphorsäure ihren ganzen Gehalt an Phosphor als metaphosphors. Salz. Die Salze von Ammonium, Kalium, Baryum u. s. w. sind in Wasser leicht löslich, die der Diäthylmonosulfophosphorsäure mit den Metallen der Magnesiagruppe wenig löslich, alle übrigen Salze unlöslich und bilden käsige schwere Niederschläge. Diese Salze sind meist unzersetzt schmelzbar und lösen sich leicht in heifsem Aether, Alkohol oder Benzol, aus welchen Lösungen sie beim Erkalten meist sehr schön krystallisiren. Die Diäthylmonosulfophosphorsäure und ihre Salze geben in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenoxydsalzen einen braunen flockigen, in absolutem Alkohol wenig löslichen Niederschlag; die schwefelreicheren Säuren geben dagegen tiefschwarze, krystallinische, in Alkohol mit rubinrother Farbe lösliche Niederschläge, die unter Wasser bald zersetzt werden. Sämmtliche hier genannte Salze werden durch gewöhnliche Säuren in der Kälte nicht zerlegt, durch concentrirte Schwefelsäure aber beim gelinden Erwärmen in die neutralen Aether der vierbasischen Reihe verwandelt; gegen Phosphorsuperchlorid verhalten sie sich ähnlich wie die neutralen Aether. — Die *Chloride der dreibasischen*

Alkohol.

Reihe, von denen aber nur die beiden $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix}$ und $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\\Cl\end{matrix}$ ausführlicher untersucht sind, sind schwere, scharf riechende Flüssigkeiten, nicht oder doch nicht völlig unzersetzt destillirbar; sie zersetzen sich langsam mit Wasser, rascher mit alkoholischen Alkalilösungen, wobei die Diäthylchloride die Diäthylsäuren liefern; diese beiden wirken auf einander ein und bilden neutrale Aether der vierbasischen Reihe. — Die *geschwefelten Aether der vierbasischen Reihe* (Reihe des pyrophosphors. Aethyls) bilden sich 1) durch Entziehung der Elemente $(C_4H_5)_2O_2$ aus zwei Mol. eines neutralen Aethers der dreibasischen Reihe durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure u. s. w. (vgl. S. 583); 2) durch Entziehung der Elemente Me_2O_2 aus zwei Mol. reinen Salzes einer Diäthylsäure der dreibasischen Reihe bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder Phosphoroxychlorid (von letzterem auf sehr überschüssiges Salz):

$$2\left[\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2Me\end{matrix}\right\}O_6\right] - Me_2O_2 = \left.\begin{matrix}(PS_2)_2\\(C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}O_{10};$$

3) durch Einwirkung der Diäthylchloride auf die Diäthylsäuren, deren Salze oder neutrale Aether der dreibasischen Reihe:

$$\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} = \left.\begin{matrix}(PS_2)_2\\(C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_6\\S_4\end{matrix}.$$

Das *disulfopyrophosphors. Aethyl* ist ein farbloses, fast geruchloses, in Wasser ohne Zersetzung ziemlich lösliches Oel; etwas über 160° beginnt es zu kochen, unter gleichzeitiger Zersetzung; mit Wasserdämpfen destillirt es zum gröfsten Theil unverändert über, ein anderer Theil bildet unter Aufnahme der Elemente des Wassers Diäthylsäure der dreibasischen Reihe. Mit einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge weingeistigen Kali's behandelt liefert der Aether triäthyldisulfopyrophosphors. Kali, aus welchem sich die freie Säure nicht unverändert abscheiden läfst, im

Alkohol.

Augenblick der Abscheidung nimmt sie die Elemente des Wassers auf. Das *trisulfopyrophosphors.* und tetrasulfopyrophosphors. Aethyl konnten bis jetzt nicht rein erhalten werden, sie scheinen feste, leicht schmelzbare Körper zu sein; das *pentasulfopyrophosphors. Aethyl* bildet eine bei 71°,2 schmelzende, schön krystallisirende Substanz, die sich besonders auszeichnet durch ihre Leichtigkeit, mit der sie in Salze der Diäthylsulfophosphorsäure übergeht. – Durch Behandeln von metaphosphors. Bleioxyd mit Jodäthyl erhielt Carius *metaphosphors. Aethyl* als eine farblose, scharf ätherartig riechende Flüssigkeit, die unter 100° destillirte und in Wasser gelöst Monoäthylphosphorsäure bildete. *Monosulfometaphosphors. Aethyl* entsteht bei längerer Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf monosulfophosphors. Aethyl :

$$\left.\begin{matrix} PS_2 \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 2\left(\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4\right) = \left.\begin{matrix} PS_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4 + 2\left(\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ C_4H_5, H \end{matrix}\right\} O_4\right) + 2HO.$$

Bezüglich der weiteren von Carius gegebenen Begründungen der Ansicht, daſs die Pyrophosphorsäure vierbasisch, und gleichsam als eine Vereinigung von 1 Mol. dreibasischer mit 1 Mol. vierbasischer Phosphorsäure zu betrachten sei, verweisen wir auf die Abhandlung.

A. Kovalevsky (1) hat im Anschluſs an die vorstehende Arbeit von Carius das Verhalten des Fünffach-Schwefelphosphors zu Methyl- und Amyl-Alkohol untersucht. Mit Methylalkohol bildet sich unter heftiger Einwirkung und reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine zähe Flüssigkeit, die eine Lösung von *Dimethyldisulfophosphorsäure*, $\left.\begin{matrix} PS_2 \\ (C_2H_3)_2H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ S_2 \end{matrix}$, in *disulfophosphors. Methyl*, $\left.\begin{matrix} PS_2 \\ (C_2H_3)_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ S_2 \end{matrix}$, ist. Beide Körper entstehen nach der Gleichung : $5 \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + 2PS_5 = \left.\begin{matrix} PS_2 \\ (C_2H_3)_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ S_2 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} PS_2 \\ (C_2H_3)H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ S_2 \end{matrix}$ $+ H_2O_2 + H_2S_2$. Die Reaction wird anfangs durch Ab-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXIX, 303.

Alkohol.

kühlen verlangsamt, später durch Erwärmen unterstützt, bis aller Schwefelphosphor gelöst ist, sodann das durch Vermischen mit Wasser abgeschiedene *disulfophosphors. Methyl* unter der Luftpumpe oder in einem Luftstrom bei 40° getrocknet. Es ist eine farblose, ölige, bei — 12° nicht erstarrende Flüssigkeit von widrigem Geruch, und nur wenig schwerer als Wasser. Es zerfällt bei 150° unter Bildung übelriechender Producte, destillirt aber mit Wasserdämpfen fast unzersetzt, löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in verdünntem Alkohol, in welcher Lösung es allmälig in Dimethylphosphorsäure verwandelt wird. Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt es (wohl nach der Gleichung $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_2H_3)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_2H_3)_2H\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$) in Dimethylmonosulfophosphorsäure und in Schwefelmethyläthyl. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es Methylschwefelsäure und ein durch Wasser abscheidbares Oel, welches Kovalevsky für ein Gemenge von tetrasulfopyrophosphors. Methyl mit einem Aether der Metareihe hält. Mit Phosphorsuperchlorid entsteht neben Chloräthyl und Phosphoroxychlorür eine mit Alkalien in Chlormetall und in dimethyldisulfophosphors. Salz zerfallende flüssige Verbindung, wahrscheinlich Dimethyloxydisulfophosphorchlorid, $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\\Cl\end{matrix}$. Mit Quecksilberjodid bildet das disulfophosphors. Methyl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich wie die entsprechende Aethylverbindung verhält. Die *Dimethyldisulfophosphorsäure* erhält man durch Digeriren der wässerigen, von dem disulfophosphors. Methyl getrennten Flüssigkeit mit kohlens. Kalk bei 30 bis 40°, Fällen des Filtrates mit essigs. Blei, Krystallisiren des ausgewaschenen Niederschlags aus absolutem Alkohol und Zersetzen des Bleisalzes in verdünnter alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Beim

Alkohol. Verdampfen, zuletzt unter der Luftpumpe, bleibt die Säure als saure zähe, schon unter 100° zersetzbare Flüssigkeit, die Salze derselben mit Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und werden am besten durch Behandlung des Bleisalzes mit alkalischen Schwefelmetallen dargestellt. Die Salze mit schweren Metalloxyden sind käsige Niederschläge, welche aus heifsem Alkohol, Aether oder Benzol krystallisiren. Das Bleisalz, $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_2H_3)_2Pb\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$, krystallisirt in glänzenden, oft $^1/_2$ Zoll langen Prismen, ist luftbeständig und schmilzt unter 100°. Das Quecksilbersalz, $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_2H_3)_2Hg\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$, ist leichter zersetzbar und weniger leicht in Alkohol löslich. — Bei der in gelinder Wärme schon in kurzer Zeit vollendeten Einwirkung von Amylalkohol auf Phosphorsulfid entsteht, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung : $13\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) + 3(P_2S_{10}) = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_{10}H_{11})_3\end{matrix}\right\}S_6$ $+ 5\left(\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_{10}H_{11})_2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}\right) + 3H_2O_2 + H_2S_2$, *tetrasulfophosphors. Amyl*, neben *Diamyldisulfophosphorsäure.* Behandelt man das zähe Product mit kaltem Wasser, so geht die letztere in Lösung, während der Aether, $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_{10}H_{11})_3\end{matrix}\right\}S_6$, als dickflüssiger, gelber Körper sich abscheidet. Er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit absolutem Alkohol und zersetzt sich bei 100° und beim Kochen mit Wasser. Die Diamyldisulfophosphorsäure (aus der wässerigen Lösung in ähnlicher Weise wie die entsprechende Methylverbindung dargestellt) ist ein saurer farbloser Syrup, welchem schon Zersetzungsproducte der Säure beigemengt sind. Die Salze verhalten sich denen der Methylverbindung ähnlich. Das Bleisalz, $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_{10}H_{11})_2Pb\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$, schmilzt unter 70°, löst sich leicht in absolutem Alkohol und krystallisirt in kleinen vierseitigen rhombischen Tafeln oder in monoklinoëdrischen Prismen.

Im Anschlufs an die S. 581 mitgetheilte Untersuchung

Alkohol.

von Carius hat Lisenko (1) auf Carius' Veranlassung Versuche über die Bildung der, den beschriebenen Phosphorverbindungen sich anschliefsenden Stickstoffverbindungen angestellt. Carius (2) hatte schon beobachtet, dafs der sog. Fünffach-Schwefelstickstoff von Gregory mit Mercaptan, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, eine stickstoffreiche Flüssigkeit liefere, die wahrscheinlich ein Aether der dreibasischen Tetrasulfostickstoffsäure = $\left.\begin{matrix}NS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_6$ sei, aber nicht ganz rein erhalten werden konnte. — Lisenko ist bei seinen Versuchen von der von Landolt (3) aufgefundenen Bromsalpetersäure NO_2Br_3 ausgegangen. Dieselbe wirkt auf Mercaptan energisch ein; verfährt man dabei so, dafs man die erstere in das mit seinem 3-4fachen Volum gemengte und stark abgekühlte Mercaptan eintropfen läfst, so entsteht unter heftiger Entwickelung von Bromwasserstoff ein krystallinischer Absatz von Bromammonium und eine rothe Flüssigkeit: ein Gemenge von Zweifach-Schwefeläthyl und einem sulfosalpeters. Aether. Die Flüssigkeit bildet an der Luft starke Nebel, welche die Haut intensiv, aber vorübergehend roth färben; in weingeistigem Kali löst sie sich mit dunkelvioletter Farbe, welche rasch verschwindet, dabei, wie auch durch Wasser, wird sie unter Bildung von Zweifach-Schwefeläthyl und Salpetersäure zersetzt. Mit Mercaptan in verschlossenen Gefäfsen erwärmt, bildet die Flüssigkeit langsam Ammoniak und wird endlich ganz in Zweifach-Schwefeläthyl verwandelt, eine Reaction, welche ohne Zweifel auch die Entstehung von Bromammonium und Zweifach-Schwefeläthyl bei Darstellung der rothen Flüssigkeit bedingt. Um diese zersetzende Einwirkung des Mercaptans zu vermeiden, wurde ein Gemisch von Mercaptan

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 674; N. Jahrb. Pharm. XVI, 298. — (2) Vgl. in der S. 581 angef. Abhandl. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 103.

Alkohol. und Schwefelkohlenstoff in die stark abgekühlte, mit dem mehrfachen Volum Schwefelkohlenstoff gemengte Bromsalpetersäure eingetropft, bis auf 1 Mol. der letzteren etwa 3 Mol. Mercaptan verbraucht waren. Die von dem Bromammonium (welches hierbei in verhältnifsmäfsig geringer Menge auftrat) abgegossene Flüssigkeit wurde im Strome von trockener Kohlensäure, zuletzt bei 100° von Bromwasserstoff, überschüssiger Bromsalpetersäure und Schwefelkohlenstoff befreit, worauf dann der dunkelgefärbte Rückstand bei 150-160° als intensiv grüne Flüssigkeit destillirte, unter Zurücklassung von etwas kohliger Substanz. Die grüne Flüssigkeit verhält sich der, bei den Versuchen mit überschüssigem Mercaptan erhaltenen, rothen ähnlich; durch Mercaptan wird sie in gelinder Wärme zersetzt und dabei unter Abscheidung von Bromammonium endlich vollständig in Zweifach-Schwefeläthyl verwandelt. Sie ist ein Gemenge der neuen Verbindung $\left.\begin{matrix}NO_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S_4\\Br\end{matrix}$ mit Zweifach-Schwefeläthyl, dessen Bildung nicht vermieden werden konnte. Der dem Siedepunkt des Zweifach-Schwefeläthyls sehr nahe liegende Siedepunkt der Flüssigkeit (welche aufserdem bei jeder Destillation etwas zersetzt wird) gestattete es nicht, den neuen Aether in reinem Zustande zu erhalten.

Nach H. Schiff (1) bildet sich in einer mit Schwefelkalium gesättigten Mischung von Essigäther und Weingeist bei 24stündigem Erhitzen auf 100° in geschlossenen Röhren Mercaptan und, wie Schiff vermuthet, auch etwas Schwefeläthyl.

Erlenmeyer und Lisenko (2) haben die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Mercaptan untersucht. Beim Mischen der beiden in einem beständig kalt gehaltenen Gefäfs, entwickelte sich schweflige Säure; nachdem

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 90; im Ausz. Rép. chim. pure III, 478. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 660.

ein Ueberschufs von Schwefelsäure zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit schwach braun und nun einige Zeit sich selbst überlassen und dann mit Wasser verdünnt, schied sie eine ölige Flüssigkeit ab, welche sich der Hauptmasse nach als Zweifach-Schwefeläthyl erwies. Die Reaction läfst sich also durch folgende Gleichung darstellen : $C_4H_6S_2 + SO_3, HO = C_4H_5S_2 + 2HO + SO_2$. — Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich das Zweifach-Schwefeläthyl geradeso, wie es Vogt (1) für das Zweifach-Schwefelphenyl nachgewiesen hat, es bildet sich Mercaptan.

Aether.

M. Berthelot und L. Péan de Saint-Gilles (2) haben die Resultate ihrer Untersuchungen über die Bildung und Zersetzung der Aether mitgetheilt. Läfst man einerseits gleiche Aequivalente eines Alkohols und einer Säure, andererseits ein Aequivalent des aus ihrer Vereinigung entstehenden Aethers und 2 Aeq. Wasser auf einander einwirken, so wendet man offenbar zwei äquivalente Molecularsysteme an, welche, hinlänglich lange denselben Bedingungen ausgesetzt, schliefslich einen identischen Gleichgewichtszustand erreichen, der übrigens, in Folge des zersetzenden Einflusses des Wassers, welches ein unvermeidliches Product der Reaction ist, nicht einer vollständigen Zersetzung des Alkohols durch die Säure entspricht. Diese Erscheinung bietet für die Versuche über Verbindung und Zersetzung eine sichere Controle, indem sie befähigt, das Ende der fortschreitenden Einwirkung zu erkennen. Der Einflufs des Wassers kann durch Absorption vermieden werden, in dem Mafse, als es sich durch die Einwirkung der Säure auf den Alkohol bildet. Aequivalente Mengen von Aether und Stearinsäure in einem Rohre, welches auf einer Seite geschlossen und in ein weiteres Rohr, auf dessen Boden sich wasserfreier Baryt

(1) Vgl. S. 632. — (2) Compt. rend. LIII, 474; Instit. 1861, 306; Rép. chim. pure IV, 1; J. pharm. [3] XL, 247; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 185.

Aether.

befand, eingeschmolzen war, auf 200° erhitzt, lieferten unter vollkommener Zersetzung Stearinsäurecetyläther. Obgleich diese Beobachtung von entscheidender Bedeutung ist, so finden doch bei ihr jene Gleichgewichtsbedingungen nicht statt, welche durch das Vorhandensein von Wasser hervorgerufen werden, bei den übrigen Versuchen wurde daher der Einflufs des Wassers nicht unterdrückt. Wirken 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Alkohol auf einander ein, so ist das Verhältnifs des sich bildenden Aethers unabhängig von der Temperatur, bei welcher man arbeitet, und von dem in den Apparaten stattfindenden Drucke (vorausgesetzt dafs eine gewisse Menge der aufeinander einwirkenden Körper flüssig bleibt). Die Einwirkung ist um so langsamer, je niedriger die Temperatur, und es hängt die Raschheit derselben aufserdem noch von der Natur der Säure und des Alkohols ab. Läfst man gleiche Aequivalente Alkohol und dieselbe Säure aus einer Reihe, deren Aequivalent zwischen 32 und 372 variirt, einwirken, so beträgt im Allgemeinen das Verhältnifs der in Verbindung tretenden Säure $^{68}/_{100}$ ihres Gewichtes, und selbst wenn es sehr abweicht, bleibt es zwischen $^{62}/_{100}$ bis $^{75}/_{100}$. Läfst man auf denselben Alkohol eine Reihe von Säuren, deren Aequivalente zwischen 60 und 284 variiren, in äquivalenten Mengen einwirken, so variirt das Verhältnifs von in Verbindung getretenem Alkohol nur sehr wenig. Die äufsersten Grenzen sind nothwendig dieselben wie oben; aber die relativen Zahlenverhältnisse bei der Vereinigung desselben Alkohols mit den verschiedenen Säuren nähern sich einander weit mehr, als die relativen Zahlen bei der Vereinigung derselben Säure mit verschiedenen Alkoholen. Für den gewöhnlichen Alkohol variirt z. B. das Verbindungsverhältnifs mit zehn verschiedenen Säuren zwischen $^{66}/_{100}$ bis $^{70}/_{100}$; es ist fast immer = $^{60}/_{100}$ oder $^{67}/_{100}$ d. h. $^{2}/_{3}$ Aequivalent. Aus dem Gesagten ergiebt sich, dafs die Aequivalentverhältnisse von Alkohol und Säure, welche in Reaction treten, von der speciellen Natur des Alkohols

Aether.

und der Säure fast unabhängig sind; eine merkliche Ausnahme hiervon zeigt sich bei den mehratomigen Alkoholen, wenn sie auf mehrere Aequivalente einer Säure wirken. Was die Reaction verschiedener Aequivalente Wasser auf einen Aether anbelangt, so scheint diese Art der Einwirkung einigermaſsen analog mit den Versuchen von Bunsen über die unvollständige Verbrennung von Gasgemischen zu sein; aber die Vertheilung von Sauerstoff an zwei brennbare Gase, und die Vertheilung einer Säure an einen Alkohol und an Wasser, folgen ganz verschiedenen Gesetzen. Während die erste Erscheinung plötzlich eintritt, ist die Zersetzung eines Aethers durch Wasser eine langsame, sie verläuft in dem Maaſse, als die Zahl der Wasseräquivalente zunimmt. Der Verlauf kann durch eine Curve versinnlicht werden, deren Form und Natur eine gewisse theoretische Beziehung zu den Aequivalenten darbietet. Diese Curven sind für mehrere Aether gemacht worden, welche man aus drei verschiedenen Alkoholen und fünf verschiedenen Säuren erhalten hatte; die zehn Curven nähern sich einander auffallend, worin die oben ausgesprochenen Resultate eine bemerkenswerthe Bestätigung finden.

Nicklès (1) hat Untersuchungen bekannt gemacht über die Verbindungen der Bromüre von Wismuth, Antimon und Arsen mit Aether. Antimon- und Arsenbromür lösen sich in wasserfreiem Aether und geben damit zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere, klebrige, eine Verbindung des Bromürs mit Aether ist. Diese Verbindungen sind wenig löslich in Aether oder Schwefelkohlenstoff, zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Alkohol und Oxybromür. Auch durch Wärme werden sie zersetzt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man

(1) Compt. rend. LII, 396; Instit. 1861, 82; J. pharm. [3] XXXIX, 247; Ann. ch. phys. [3] LXII, 351; J. pr. Chem. LXXXIII, 259; im Ausz. Rép. chim. pure III, 189; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 195.

Aether. sie unter einer Glocke über Schwefelsäure aufbewahrt; hierbei bleibt mehr oder weniger reines Bromür. Sie zersetzen kohlens. Alkalien, werden durch trockenes Schwefelwasserstoffgas gefällt und absorbiren Ammoniak unter Entstehung eines ammoniakalischen Bromürs, das frei von organischer Substanz ist. Das Wismuthbromür verbindet sich nur unter höherem Druck oder auf indirectem Wege mit dem Aether, z. B. durch Schütteln desselben mit Brom und gepulvertem Wismuth. Im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt der Bromwismuthäther $BiBr_3 + 2\,C_4H_5O + 4\,HO$ in sehr zerfliefslichen rhombischen Prismen. Wismuthchlorür verbindet sich gleichfalls mit Aether, Wismuthjodür ist ohne Wirkung. Das Antimonbromür ergab zwei Verbindungen mit Aether : $SbBr_3 + 4\,C_4H_5O$, und $SbBr_3 + 2\,C_4H_5O$. Die erstere Verbindung brennt mit weifser Flamme, die zweite brennt nur beim Erhitzen. Der Bromarsenäther ist der Antimonverbindung analog.

L. Carius (1) hat einige den s. g. gemischten Aethern entsprechende Sulfide verschiedener Alkoholradicale untersucht. Sie bilden sich, jedoch nie ohne Nebenproducte, bei der Einwirkung eines Alkohols auf den Oxysulfoäther oder Sulfoäther eines anderen Alkoholradicals und einer mehrbasischen Säure (z. B. auf die Aether : $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_4\end{matrix}$ oder $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_6$) bei einer der Zersetzungstemperatur des Aethers nahe liegenden Temperatur. Für das disulfophosphors. Aethyl und Methylalkohol entspricht die Bildung der Gleichung : $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$. Zur Gewinnung des *Aethylmethylsulfids*, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$, erhitzt man am besten disulfophos-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 313; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 58; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 472.

phors. Aethyl mit 2 Vol. wasserfreiem Methylalkohol 1 bis 2 Stunden lang auf 150° und unterwirft die (neben einer glasartigen viel Diäthylmonosulfophosphorsäure, wenig Monäthylmonosulfophosphorsäure und Phosphorsäure enthaltenden Masse) sich bildende Flüssigkeit der Destillation. Es ist farblos, riecht unangenehm, siedet (corrigirt) bei 58,8 bis 59°,5 bei 757mm und hat die Dampfdichte 2,625 (gef. 2,5 bis 2,6). In weingeistiger Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt bilden sich glänzende Blättchen der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2 + 2HgCl$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. bildet sich äthylschweflige Säure. Das *Aethylamylsulfid*, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$, wird analog dem vorhergehenden durch Erhitzen von 1 Mol. disulfophosphors. Aethyl mit 2 Mol. Amylalkohol auf 150° erhalten. Es ist farblos, siedet bei 132 bis 133°,5, giebt mit Quecksilberchlorid in weingeistiger Lösung eine weifse Fällung und liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure nur äthylschweflige Säure. Das Aethylamylsulfid hat Carius später (1) auch durch Einwirkung von Jodamyl auf eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium in absolutem Alkohol dargestellt : $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}S_2 + C_{10}H_{11}J = JK + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$. Nach mehrstündigem Kochen wird die Lösung der Destillation unterworfen und der bei 130 bis 140° siedende Antheil für sich aufgefangen.

L. Carius (2) hat (unter dem Namen von E. Linnemann) (3) Verbindungen von Quecksilberjodid mit Methyläthylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$, und mit Aethylamylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$, beschrieben, welche mit den von Loir (4) untersuchten verwandt sind. Sie entstehen bei mehrstündigem Sieden

(1) In der unter (2) angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 61; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 53. — (3) Vgl. Ann. Ch. Pharm. CXX, 255 u. 356. — (4) Jahresber. f. 1853, 498; f. 1858, 400.

einer Lösung von Quecksilbersulfoalkoholat (Mercaptid) in absolutem Alkohol unter Zusatz von Jodmethyl oder Jodamyl und setzen sich beim Erkalten und Verdunsten der Lösung krystallinisch ab. Auf das feste Mercaptid wirken die genannten Jodüre so heftig ein, dafs ein grofser Theil der gebildeten Verbindung wieder zersetzt wird. Die Verbindung von Methyläthylsulfid mit Quecksilberjodid $2\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2\,HgJ$, ist ein schwefelgelbes krystallinisches Pulver, welches unter siedendem Alkohol schmilzt und dann zu einer porcellanartigen gelben Massd erstarrt. Sie ist nur wenig löslich in Alkohol und zerfällt beim Sieden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge desselben unter Abscheidung von Quecksilber und Schwefelquecksilber. Die sehr ähnliche Verbindung von Aethylamylsulfid mit Quecksilberjodid, $2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}S_2 + 2\,HgJ$, schmilzt leichter und ist löslicher in Alkohol. Beide Körper zersetzen sich beim Erhitzen, ohne dafs hierbei die Schwefelverbindung der Alkoholradicale rein abgeschieden wird.

Salpeters.- und salpetrigs. Aethyl.

Zur Darstellung von salpeters. Aethyl nach dem Verfahren von Millon (1) empfiehlt C. Lea (2), dem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Salpetersäure von 1,401 spec. Gew. eine mindestens 4- bis 5fach gröfsere Menge von Harnstoff zuzusetzen, als Millon vorschreibt, statt 2 Grm. auf 120-150 Grm. Flüssigkeit, also 8 bis 10 Grm. Harnstoff. Nach dem Abdestilliren der ersten Portion auf etwa $^1/_5$, fügt man dem Rückstand neuen Alkohol und Salpetersäure zu und erhält so ohne wesentlichen Harnstoffverlust bei der zweiten Destillation und den folgenden eine gröfsere Menge des Products, als bei

(1) Berzelius' Jahresber. XXIV, 542. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXII, 178; im Ausz. Chem. News IV, 280; Rép. chim. appliquée III, 491; J. pr. Chem. LXXXVI, 61; Chem. Centr. 1862, 688.

der ersten. Auch kann man dann gröfsere Quantitäten der Mischung (400 bis 500 Grm.) auf einmal der Destillation unterwerfen. Zur Gewinnung von salpetrigs. Aethyl destillirt Lea eine Mischung von 90 CC. Salpetersäure von 1,37 spec. Gew., 150 CC. 90procentigem Alkohol und 45 Grm. Eisenvitriol. Das Destillat liefert durch Schütteln mit Wasser die Hälfte seines Volums salpetrigs. Aethyl, welches verhältnifsmäfsig wenig Aldehyd enthält. Lea überzeugte sich, dafs bei Einwirkung reducirender Agentien (Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff und essig. Eisenoxydul) auf salpetrigs. Aethyl etwas Ammoniak gebildet wird.

Nach Rieckher (1) ist die von E. Kopp angegebene Methode zur Darstellung des Salpeterätherweingeists (Destillation gleicher Theile Alkohol, Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und Wasser bei Gegenwart von metallischem Kupfer) die zweckmäfsigste. Den Gehalt an salpetrigs. Aethyl empfiehlt Rieckher zu ermitteln durch Zersetzung des Aethers mit Schwefelwasserstoff und Bestimmung des Ammoniaks als Platinsalmiak (2).

Oxals. Aethyl.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Löwig, welche im Jahresbericht für 1860, S. 404 Erwähnung gefunden hat, wirkt fein zerriebenes Natriumamalgam schon in der Kälte auf oxals. Aethyl ein; es scheidet sich, wenn Erhitzung vermieden wird, ohne erhebliche Färbung oxals. Natron aus, es entwickelt sich wenig Kohlenoxydgas und Bildung von kohlens. Aethyl findet nicht statt. Aus der resultirenden festen Masse wurde durch Aether eine krystallisirbare Substanz ausgezogen, deren Zusammensetzung dem Aequivalentverhältnifs $C_4H_3O_3$ entsprach. Löwig (3) hat diese Untersuchungen wieder aufgenommen und zu-

(1) N. Jahrb. Pharm. XVI, 65. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 689. — (3) Aus dem Jahresber. d. schlesischen Gesellsch. f. vaterländ. Cultur, 1861, Heft 1 in J. pr. Chem. LXXXIII, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 677; Chem. Centr. 1861, 885; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 464; Rép. chim. pure IV, 116.

Oxals. Aethyl.

nächst ein möglichst vortheilhaftes Verfahren zur Gewinnung des oxals. Aethyls mitgetheilt. Die beste der bekannten Methoden zur Darstellung desselben ist die von Mitscherlich angegebene, welcher 1 Th. verwitterte Oxalsäure mit 6 Th. absolutem Alkohol in einer mit Thermometer versehenen Retorte so lange destillirt, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 140° zeigt, dann den übergegangenen Alkohol zurückgiefst und bis zu 160° destillirt. Die in der Retorte bleibende, gröfstentheils aus Oxaläther bestehende Flüssigkeit, wird mit Wasser wiederholt geschüttelt und über Bleioxyd rectificirt. Löwig hat gefunden, dafs eine viel geringere Menge Weingeist ausreicht und ist nach vielen Versuchen zuletzt bei folgendem Verfahren stehen geblieben. Man entwässert zuerst krystallisirte Oxalsäure, indem man sie in einer Porcellanschale gelinde erhitzt, bis die in ihrem Krystallwasser geschmolzene Säure bei etwas verstärkter Hitze wieder ganz trocken geworden; 1 Kilogrm. krystallisirter Säure giebt ungefähr 700 Grm. entwässerte. Diese Quantität wird in einem Kolben (1) mit 750-800 Grm. absoluten Alkohols, oder auch Alkohols von 97-98 pC. gemischt und nun im Sandbade die Destillation vorgenommen. Ist das Thermometer auf 110 bis 112° gestiegen, so läfst man die Mischung etwas erkalten, setzt dann noch einmal so viel absoluten Weingeist zu, als übergegangen ist (2) und destillirt von Neuem. Zeigt das Thermometer 120°, so wechselt man die Vorlage und setzt die Destillation bei lebhaftem Feuer fort. Bei 140-144° tritt plötzlich ein lebhaftes Kochen ein, das Thermometer bleibt nun ziemlich constant bei 145° stehen, es bildet sich eine namhafte

(1) Derselbe, welcher mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden wird, ist kurzhalsig, mehr weit als hoch und mufs etwa zu $^3/_4$ von der genannten Mischung erfüllt werden. — (2) Dieser erneute Zusatz von Weingeist ist, nach einer späteren Mittheilung Löwig's (vgl. in der S. 605 angef. Abhandl.), nicht nöthig.

Oxals. Aethyl.

Menge ameisens. Aethyl (1) neben wenig kohlens. Aethyl, während auch gleichzeitig etwas Wasser übergeht. Bei 155° hört die Bildung des ameisens. Aethyls auf, das Thermometer steigt rasch auf 186° und nun geht reines oxals. Aethyl über. Das unter 186° erhaltene Destillat ist ein Gemenge von ameisens.-, oxals.-, etwas kohlens. Aethyl und Weingeist, welche Körper man durch fractionirte Destillation von einander trennt; das ameisens. Aethyl geht zwischen 55 und 75° (Siedepunkt desselben ist 55,5°; spec. Gew. 0,917; es schmeckt und riecht rein ätherisch), das oxals. Aethyl bei 185° über. 4000 Grm. käuflicher Oxalsäure lieferten Löwig 1800 Grm. reinen oxals.- und 600 Grm. reinen ameisens. Aethyls. — Zur Zersetzung des oxals. Aethyls wendet Löwig ein breiförmiges Natriumamalgam an, bereitet aus 30 Grm. Natrium und 800-1000 Grm. Quecksilber. Man vertheilt das Amalgam in zwei Glascylinder, so dafs sich in jedem Cylinder etwa 15 Grm. Natrium befinden und übergiefst es mit einem gleichen Volum oxals. Aethyls. Das Gemenge darf nur $^1/_4$ vom Raum des Cylinders einnehmen. Man schüttelt nun im Anfange langsam, dann stärker, bis das Amalgam anfängt sich zu vertheilen, und sobald man eine Temperaturerhöhung bemerkt, stellt man den Cylinder sogleich in kaltes Wasser; es ist daher zweckmäfsig, mit zwei Cylindern zu operiren und während man den einen schüttelt den andern abkühlen zu lassen. Beim weiteren Schütteln vertheilt sich das Amalgam immer

(1) Unterbricht man die Destillation in dem Momente, in welchem die Bildung des ameisens. Aethyls beginnt, so enthält, nach Versuchen, welche Pinzger und Hornung auf Löwig's Veranlassung (vgl. in der S. 605 angef. Abhandl.) vorgenommen haben, die Mischung neben oxals. Aethyl viel Aetheroxalsäure, welche bei einer niedrigeren Temperatur entstehend, bei 135-140° zu Kohlensäure und ameisens. Aethyl zerfällt : $C_4H_5O, HO, 2C_2O_3 = C_4H_5O, C_2HO_3 + 2CO_2$. Bei 160° hört die Bildung des ameisens. Aethyls ganz auf. Dasselbe erhält man in äufserst reinem Zustande bei der Destillation von reinem oxals. Aethyl mit entwässerter Oxalsäure; es gelingt aber nicht, das oxals. Aethyl ganz in ameisensaures überzuführen.

Oxals. Aethyl.

mehr, die Masse wird dick und zähe und erhält zuletzt das Ansehen von grauer Quecksilbersalbe. Bei vorsichtiger Operation findet keine Gasentwickelung statt und die Temperatur steigt nicht über 40°, im entgegengesetzten Falle kann sich dieselbe so bedeutend steigern, daſs die Masse in's Kochen geräth, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas und stark gelbbrauner Färbung, und man erhält alsdann weniger von den zu beschreibenden Producten. Haben sich die Cylinder vollständig abgekühlt, so füllt man sie bis zu $^3/_4$ mit gewöhnlichem Aether; die zähe Masse vertheilt sich beim Umrühren in dem Aether, während das Quecksilber sich auf dem Boden des Cylinders sammelt. Man gieſst das Aufgeschwemmte ab, behandelt die noch nicht vertheilte Masse noch einigemale in gleicher Weise mit Aether, läſst die vereinigten trüben ätherischen Flüssigkeiten längere Zeit ruhig stehen und gieſst alsdann die klare ätherische Lösung von dem Bodensatz ab. Der gelben Lösung fügt man wiederholt und so lange kleine Mengen von Wasser zu und schüttelt damit heftig um, bis sich keine schmierige Masse mehr absondert und die ätherische Lösung sich farblos abscheidet. Die Untersuchung zerfällt nun in die der ätherischen Lösung, und der in Aether unlöslichen, durch Wasser ausgeschiedenen Masse, bezüglich welcher Löwig einstweilen nur bemerkt, daſs sie aus gährungsfähigem Zucker und aus wenigstens zwei Natronsalzen bestehe, deren Hauptbestandtheil oxals. Natron sei. Wird von der *ätherischen Lösung* der Aether gröſstentheils abdestillirt und der Rückstand an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheiden sich nach einiger Zeit wasserhelle, glänzende groſse Krystalle ab, die sich beim weiteren Verdunsten vermehren, während der noch flüssige Theil zu einem dicken gelben Syrup wird. Die genannten Krystalle lösen sich in Wasser (1), Weingeist und Aether. Sie

(1) 1 Th. der Krystalle löst sich in 10 Th. Wasser von 16° (vgl. in der S. 605 angef. Abhandl.).

Oxals. Aethyl.

gleichen den Krystallen des chlors. Natrons, scheinen aber nicht regulär zu sein; ihren ausgezeichneten Glanz verlieren sie auch nach monatelangem Liegen nicht. Sie sind geruchlos, von starkem, rein bitterem Geschmack, schmelzen bei 85° und erstarren wieder bei 80°. Wird die geschmolzene Verbindung einige Zeit der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, so erhält man nach dem Erkalten eine dicke ölige Flüssigkeit, welche erst nach längerer Zeit erstarrt. Beim vorsichtigen Erhitzen in einer Glasröhre kann die Verbindung sublimirt werden; wird sie aber längere Zeit auf 140-150° erhitzt, so erhält man (ohne dafs ein Gewichtsverlust stattgefunden) nach dem Erkalten eine vollkommen farblose, syrupdicke, äufserst bitter schmeckende Masse, welche nicht mehr fest wird. Beim Erhitzen in einer Retorte kommt die Verbindung in's Sieden, die Temperatur steigt rasch auf 200°, ohne dafs etwas überdestillirt, die Flüssigkeit bräunt sich bald und verwandelt sich in eine schwarze Masse (1). Wird die concentrirte Lösung der Krystalle in Wasser längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt, so erleidet die Verbindung dabei keine Veränderung. Die wässerige Lösung röthet schwach Lackmuspapier; die Krystalle geben aber mit Basen keine Verbindungen. Das Studium der Eigenschaften jener und ihre Analyse haben ergeben, dafs sie als der Aether einer neuen Säure betrachtet werden müssen, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{22}H_{18}O_{16} = 3\,C_4H_5O,\ C_{10}H_3O_{13}$ ausgedrückt wird; die darin enthaltene neue Säure nennt Löwig *Desoxalsäure*. Beim Erhitzen mit Barytwasser, kohlens. Kali und beim

(1) Nach einer späteren Mittheilung (vgl. in der S. 605 angef. Abhandl.) Löwig's bezieht sich die obige Angabe nur auf den syrupdicken Aether (vgl. S. 604). Der krystallisirte Aether hinterläfst bei der Destillation nur eine Spur eines kohligen Rückstandes; das Destillat ist dicköig, schmeckt bitter und giebt beim Schütteln mit Ammoniak kein Oxamid; es scheint auch keine Desoxalsäure zu enthalten.

Oxals. Aethyl.

Versetzen mit concentrirter Kalilauge wird der Aether zersetzt, unter Bildung von Weingeist und eines Baryt- oder Kalisalzes. Wird die alkalische Lösung schwach mit Salpetersäure übersättigt, so giebt sie mit salpeters. -Silberoxyd, -Bleioxyd und -Quecksilberoxydul wie mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weiſse Niederschläge; die durch schwefels. Kupferoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul entstehende Fällung löst sich im Ueberschuſs des Fällungsmittels wieder auf. (1) Zur Isolirung der Desoxalsäure zersetzt man das Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff. Das Kalisalz wurde durch Sättigen der Säure mit reinem kohlens. Kali erhalten und mittelst desselben durch wechselseitige Zersetzung das Silber-, Blei- und Barytsalz dargestellt. *Desoxals. Silberoxyd*, $C_{10}H_3Ag_3O_{16} = 3\,AgO, C_{10}H_3O_{13}$, ist ein weiſser, im feuchten Zustande bald schwarz werdender Niederschlag, der sich wenig in Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure und in Desoxalsäure löst, welch letztere Lösung beim Stehen einen Silberspiegel liefert. Ein in Wasser etwas leichter lösliches Salz, $2\,AgO, HO, C_{10}H_3O_{13}$, erhält man durch Fällen des später zu beschreibenden Kalisalzes, $2\,KO, HO, C_{10}H_3O_{13}$, mit salpeters. Silberoxyd. *Desoxals. Bleioxyd*, $C_{10}H_3Pb_3O_{16} = 3\,PbO, C_{10}H_3O_{13}$, ist getrocknet ein blendend weiſses Pulver, nicht ganz unlöslich in heiſsem Wasser. Das Salz scheint bei 100° noch 1 At. Wasser zu enthalten, welches bei 100° entweicht. (2) Erwärmt man die wässerige

(1) Kupfersalze werden durch die wässerige Lösung des Aethers unter den bekannten Bedingungen ebenso wie durch Trauben- und Fruchtzucker reducirt; bei Anwendung reiner Desoxalsäure tritt die Reduction erst nach längerem Kochen ein (vgl. in der S. 605 angef. Abhandl.). — (2) Die Analysen des mit dem sauren Kalisalz (vgl. S. 603) dargestellten Silber- und Bleisalzes ergaben den Formeln $3\,AgO, C_{10}H_3O_{13}$ und $3\,PbO, C_{10}H_4O_{14}$ entsprechende Zahlen. Entspricht nun die Zusammensetzung der Säure der Formel $C_{10}H_3O_{13}$, so müssen Kali- und Bleisalz noch 1 At. Wasser enthalten, was nicht wahrscheinlich ist. In dem desoxals. Aethyl kann aber nur eine Säure von der Zusammen-

Oxals. Aethyl.

Lösung der Krystalle (des Aethers) mit einer Lösung von basisch essigs. Bleioxyd, so erhält man unter Entweichen von Essigsäure einen weifsen voluminösen Niederschlag von der Zusammensetzung 3 PbO, $C_{10}H_8O_{13}$ + 4 PbO, $C_{10}H_2O_{12}$, also ein basisches Salz. Das *Barytsalz* 3 BaO, $C_{10}H_8O_{13}$, und das *Kalksalz* 3 CaO, $C_{10}H_8O_{13}$ + 3 HO sind weifse Pulver. Das *normale Kalisalz*, 3 KO, $C_{10}H_8O_{13}$, hinterbleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als gummiartige Masse, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt; bei 100° trocknet es zu einer weifsen porösen Masse ein. Ein *saures Kalisalz* (1), 2 KO, HO, $C_{10}H_8O_{13}$, erhält man durch Zersetzung des desoxals. Aethyls mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol, als eine zuerst zähe Masse, nach dem Trocknen blendend weifses, an der Luft feucht werdendes Pulver. Auch das *dreibasische Natronsalz* ist sehr leicht löslich und zersetzt sich schon bei 130°. Die *reine Desoxalsäure*, 3 HO, $C_{10}H_8O_{13}$, erhält man durch Zersetzung des normalen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff. Die zuerst auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingedunstete Lösung unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht, krystallisirt nach einiger Zeit und erstarrt am Ende zu einer

setzung $C_{10}H_8O_{13}$ angenommen werden; ist aber die Formel der Säure im Kali- und Bleisalze $C_{10}H_4O_{14}$, so mufs bei der Behandlung der ursprünglichen Krystalle mit Kali 1 At. Wasser aufgenommen werden, welches aber im Silbersalze wieder ausgetreten. Löwig betrachtet daher die Frage, welche von den beiden Formeln die richtige sei, noch als unentschieden, (vgl. in der S. 605 angef. Abhandl.). — (1) Das saure Kalisalz erhält man auch, wenn man die alkalische Lösung der Desoxalsäure mit Essigsäure übersättigt; die nach einiger Zeit sich ausscheidenden blendend weifsen Krystallkrusten werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Salz wird bei 100° nicht verändert und erst in hoher Temperatur zersetzt; es schmeckt schwach sauer und bedarf 19,4 Th. Wasser von 16° zur Lösung. Es enthielt 33,28 pC. KO; die Formel 2 KO, HO, $C_{10}H_8O_{13}$ verlangt 34,8 pC.; die Formel 2 KO, HO, $C_{10}H_6O_{14}$ 33,7 pC. Kali (vgl. in der S. 605 angef. Abhandl.).

Oxals. Aethyl.

trockenen krystallinischen Masse, welche beim Zerreiben ein blendend weifses Pulver liefert. Die Säure ist in Weingeist und in Wasser sehr löslich und zerfliefst an der Luft. Sie schmeckt rein und stark sauer, ähnlich wie Weinsäure. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird sie weich, etwas stärker erhitzt färbt sie sich dunkel, bläht sich auf, unter Verbreitung eines Geruchs gleich dem, welcher beim Erhitzen von Weinsäure auftritt, verkohlt und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme ohne Rückstand. — Die gelbe *syrupdicke Masse*, aus welcher sich die oben beschriebenen Krystalle des desoxals. Aethyls abgeschieden haben, ist ein Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen und enthält immer noch von dem Aether gelöst. Es kann auch noch unzersetztes oxals. Aethyl in derselben vorhanden sein und unter den darin enthaltenen flüchtigen Producten befindet sich wahrscheinlich kohlens. Aethyl. Durch ein, in der Abhandlung näher zu ersehendes Verfahren erhält man aus dem Syrup eine schwach gelbgefärbte ölige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen dünnflüssig wird, nicht riecht, penetrant bitter schmeckt, auf Papier einen beim Erwärmen nicht verschwindenden Fettfleck erzeugt, sich mit Aether und Weingeist in allen Verhältnissen mischt, schwerer als Wasser ist und von demselben nur beim Erwärmen ziemlich reichlich aufgenommen wird. Die Zusammensetzung und die Reactionen des Liquidums sind genau die des krystallisirten desoxals. Aethyls, es ist die flüssige Modification desselben, welche man, wie schon angegeben, beim Erhitzen des krystallisirten Aethers bei 140-150° erhält. — Eine genaue Einsicht in den Zersetzungsprocefs, welcher durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf das oxals. Aethyl stattfindet, läfst sich erst gewinnen, wenn sämmtliche Producte bekannt sind, welche gleichzeitig durch denselben gebildet werden. Was jedoch die Bildung der neuen Säure betrifft, so erfolgt sie zweifellos durch Desoxydation der Oxalsäure.

Oxals. Aethyl.

Wird nach Löwig's (1) weiteren Angaben eine verdünnte, mit ein wenig Schwefelsäure vermischte Lösung des desoxals. Aethyls in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, so zerfällt die dreibasische Desoxalsäure, unter Aufnahme von 1 At. Wasser in die zweibasische Traubensäure, unter Ausscheidung von 2 At. Kohlensäure, entsprechend der Gleichung $C_{10}H_8O_{18} + 3HO = C_8H_4O_{10}, 2HO + 2CO_2$. Ist aber die Zusammensetzung der Desoxalsäure $C_{10}H_4O_{14} + 3HO$, so treten 2 At. CO_2 und 1 At. HO aus; man könnte dann die Desoxalsäure besser Traubencarbonsäure nennen. Nach dem Oeffnen der Röhre (wobei die Kohlensäure explosionsartig entwich) wurde die Schwefelsäure genau durch Barytwasser entfernt, die abfiltrirte Lösung zuerst auf dem Wasserbade abgedampft und alsdann über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die erhaltenen säulenförmigen Krystalle, durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt, erwiesen sich nach ihren Reactionen als Traubensäure, deren Identität aufserdem durch die Analysen des Silber-, Blei- und des sauren Kalisalzes bestätigt wurde. Ebenso wie die Schwefelsäure, bewirkt auch etwas verdünnte Salzsäure die Ueberführung der Desoxalsäure in Traubensäure. Da aber die Desoxalsäure für sich, wenn ihre wässerige Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt wird, auch ohne Zusatz einer Säure in Traubensäure und Kohlensäure zerfällt, das desoxals. Aethyl unter gleichen Bedingungen keine Veränderung erleidet, so scheint die Wirkung der Säuren in ersterer Linie darin zu bestehen, dafs sie das Zerfallen des Aethers in Weingeist und Desoxalsäure veranlassen. Soll jedoch die Desoxalsäure so vollständig als möglich in Trauben-

(1) Aus den Abhandl. der schlesischen Gesellsch. für vaterländische Cultur, Abth. f. Naturw. u. Medicin, Heft 2 in J. pr. Chem. LXXXIV, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 842.

Oxals. Aethyl.

säure übergeführt werden, so mufs eine möglichst verdünnte Lösung des desoxals. Aethyls in einer Röhre eingeschlossen mindestens acht Stunden der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt werden (1). Ist die Auflösung concentrirt, so findet nur theilweise Zersetzung statt und Löwig vermuthet, dafs noch ein Glied zwischen der Desoxalsäure und der Traubensäure, vielleicht auch eine Verbindung beider dabei gebildet wird; ist die Lösung zu concentrirt, so wirkt die Kohlensäure, wenn sie eine gewisse Tension erreicht hat, durch ihren Druck der weiteren Zersetzung entgegen (2). Kocht man eine verdünnte, mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure versetzte Lösung von desoxals. Aethyl unter Ersetzung des verdampfenden Wassers in einer Platinschale, so nimmt man kaum eine Gasentwickelung wahr; dieselbe tritt erst ein, wenn sich die Flüssigkeit concentrirt hat, wobei sich dieselbe dunkler färbt. Der nach dem vollständigen Verflüchtigen der Salzsäure bleibende syrupdicke, nach dem Erkalten eine spröde und zerreibliche Masse bildende Rückstand löst sich leicht in Wasser, und wenn man die concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überläfst, so erhält man eine ziemlich reichliche Krystallisation von Traubensäure; der gröfste Theil bildet jedoch eine, über Schwefelsäure zu einer durchsichtigen Masse eintrocknende, syrupartige Säure, deren Silbersalz die gleiche Menge Silber enthält, wie das traubens. Silberoxyd. Beim Erwärmen der flüssigen Modification des desoxals. Aethyls (vgl. S. 604)

(1) Eine Reaction, wodurch sich die Desoxalsäure von der Wein- und Traubensäure unterscheidet, ist folgende. Versetzt man die Lösung der Desoxalsäure mit überschüssigem Kalkwasser und löst den voluminösen Niederschlag in einigen Tropfen Salzsäure, so scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak der desoxals. Kalk momentan flockig aus, während bekanntlich der traubens. Kalk erst nach einigen Secunden als schweres krystallinisches Pulver gefällt wird. — (2) Fast vollständig ist die Zersetzung der Desoxalsäure in 8 Stunden beendigt, wenn man nur 5-6 Grm. in 100-200 Grm. Wasser löst.

mit concentrirter Salzsäure, erhält man nach vollständigem Verdampfen der letzteren eine syrupartige, stark sauer schmeckende, über Schwefelsäure zu einer amorphen gelben, durchsichtigen Masse eintrocknende syrupartige Säure, welche sich leicht in Wasser löst. Sie unterscheidet sich von der Traubensäure und Desoxalsäure durch ihr Verhalten gegen Kalkwasser. Löst man den dadurch hervorgebrachten Niederschlag in wenig Salzsäure, so wird durch Ammoniak keine Fällung mehr bewirkt. Aufserdem bildet diese mit der Trauben- und Weinsäure isomere Säure kein schwer lösliches saures Salz mit Kali. Löwig macht darauf aufmerksam, wie wichtig das Zerfallen der Desoxalsäure in Traubensäure (welche wieder in Antiweinsäure und Weinsäure zerlegt werden kann) und Kohlensäure für die Pflanzenphysiologie, und zwar zunächst in Betreff der Bildung der sog. Fruchtsäuren sei. Bezüglich der von Löwig über die Bildung und Constitution der Desoxalsäure ausgesprochenen Ansichten müssen wir uns begnügen auf die Abhandlung zu verweisen.

Jodäthyl und Bromäthyl.

J. Personne (1) empfiehlt, zur Darstellung des Jod- und Bromäthyls statt des gewöhnlichen sich des amorphen Phosphors zu bedienen. Um Jodäthyl in kurzer Zeit in grofsen Quantitäten zu erhalten, bringt man in eine mit Vorlage versehene Retorte 30 Grm. pulverigen amorphen Phosphors und 120 Grm. absoluten Alkohols, fügt alsdann auf zweimal in einer Zwischenzeit von einigen Minuten 100 Grm. Jod hinzu und destillirt nun so lange, bis das Uebergehende durch Wasser nicht mehr geschieden wird. Das von Jod kaum gelb gefärbte Product wird mit einigen Tropfen Kalilösung entfärbt und mit Wasser gewaschen. — Zur Darstellung von Bromäthyl wendet man 40 Grm. amorphen Phosphors, 150 bis 160 Grm. absoluten Alkohols

(1) Compt. rend. LII, 468; im Ausz. Rép. chim. pure III, 188; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 234; J. pr. Chem. LXXXIII, 379; Chem. News III, 344.

Jodäthyl und Bromäthyl.

und 100 Grm. Brom an, welches letzteres man bei abgekühlter Vorlage und Retorte allmälig durch eine am Ende nach oben gebogene Spitze zufliefsen läfst; darnach schliefst man den Tubulus und destillirt (1).

E. Caventou (2) hat die durch Einwirkung von Brom auf Bromäthyl entstehenden Substitutionsproducte näher untersucht. Erhitzt man nach dem von Hofmann (3) angegebenen Verfahren Bromäthyl mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 170°, so bilden sich zwei bestimmte, durch fractionirte Destillation zu trennende Verbindungen. Die eine siedet bei 110 bis 112° und hat bei 0° das spec. Gew. 2,135; sie ist einfach-gebromtes Bromäthyl $(C_4H_4Br)Br$ und mit dem Bromäthylen isomer. Die andere siedet bei 187°, hat bei 0° das spec. Gew. 2,659; sie ist zweifach-gebromtes Bromäthyl $(C_4H_3Br_2)Br$ und mit dem von Wurtz (4) beschriebenen einfach-gebromten Bromäthylen identisch. Es geht hieraus hervor, dafs bei den Bromverbindungen nur für das Glied $C_4H_4Br_2$ Isomerie, für das folgende Glied $C_4H_3Br_3$ aber Identität stattfindet. Das gebromte Bromäthyl $(C_4H_4Br)Br$, ist ferner auch mit dem durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Aldehyd entstehenden Bromäthyliden nicht identisch; denn letzteres ist nicht unzersetzt flüchtig. Einfach-gebromtes Bromäthyl und Bromäthylen liefern indessen beim Erhitzen mit essigs. Kali auf 140° dasselbe Product, nämlich essigs. Aethylen und daraus Glycol, woraus sich ergiebt, dafs in diesem Falle die Verschiedenheit der Moleculapanordnung der beiden Bromverbindungen vor der

(1) Bei Anwendung von 100 Grm. Jod oder Brom erhielt Personne 118-125 Grm. Jodäthyl und 115-122 Grm. Bromäthyl. — (2) Compt. rend. LII, 1330; Instit. 1861, 227; Ann. Ch. Pharm. CXX, 322; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 467 (vgl. Erlenmeyer's Bemerkungen ebendas. S. 468); Chem. Centr. 1861, 689; J. pr. Chem. LXXXVI, 123; Rép. chim. pure III, 403. — (3) Jahresber. f. 1860, 346. — (4) Jahresber. f. 1857, 460.

vorwaltenden Verwandtschaft des Broms zu einem Metall verschwindet.

F. Beilstein (1) hat die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Monobromäthylbromür untersucht. Erwärmt man ein Gemenge beider Verbindungen im zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade, so scheidet sich sofort Bromnatrium ab, beim Oeffnen der Röhre entweicht ein Gas (wahrscheinlich Bromäthylen), in der zurückgebliebenen Flüssigkeit konnte aber keine Spur von Acetal aufgefunden werden, welches bei gleicher Behandlung des dem Monobromäthylbromür isomeren Bromäthylidens erhalten wird (2).

Amylalkohol.

Zur Reinigung des Fuselöls verfährt man nach B. Hirsch (3) am Vortheilhaftesten folgendermaſsen. Das rohe Fuselöl wird mit seinem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung wiederholt und so lange geschüttelt, als jenes dadurch noch eine Volumverminderung erfährt, ihm also noch Alkohol entzogen wird. Zur Trennung der letzten Spuren von Alkohol wird das gewaschene Oel mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser aus einer gewöhnlichen Destillirblase oder mittelst Dampf nach Art der ätherischen Oele rectificirt. Der wässerige Theil des Destillats enthält die ganze, nur geringe Alkoholmenge, und das Fuselöl, welches leicht farblos und frei von Alkohol übergeht, wird vom Wasser auf bekanntem Wege getrennt.

L. Barth (4) hat, wie früher schon Cahours (5), das Verhalten des Chlors zu Amylalkohol untersucht, in

(1) Bull. soc. chim. 1861, 121; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 65. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 20. — (3) N. Repert. Pharm. X, 294; Arch. Pharm. [2] CIX, 80; N. Jahrb. Pharm. XVII, 40; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 288; J. pharm. [3] XL, 507. — (4) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 487; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 216; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 524; J. pr. Chem. LXXXVI, 167; Chem. Centr. 1861, 705; Rép. chim. pure III, 451. — (5) Berzelius' Jahresber. XX, 521.

Amylalkohol. der Voraussetzung, dafs sich die Chlorverbindung $C_{10}H_8Cl_2O_2$ bilden würde, aus welcher dann durch Einwirkung von Kali Angelicasäure, $C_{10}H_8O_4$, entstehen konnte. Der Versuch hat dieser Voraussetzung nicht entsprochen. Beim Einleiten von Chlor in Amylalkohol steigt die Temperatur auf 85° bis 90° und es destillirt unter fortwährender Entwickelung von Salzsäure, Amylchlorür ab. Später sinkt die Temperatur auf etwa 40°. Fährt man nun, unter Erwärmen im Wasserbade, mit dem Zuleiten des Chlors fort, so entwickelt sich stets Salzsäure, ohne dafs sich aus dem flüssigen Product (dessen Siedepunkt bei der Rectification von 100 auf 250° steigt und welches um so leichter zersetzt wird, je mehr Chlor es enthält) eine Verbindung von constanter Zusammensetzung gewinnen läfst. Bei dreistündiger Chlorwirkung wurde ein Gemenge erhalten, von welchem die Zusammensetzung des zwischen 180 bis 200° siedenden Antheils annähernd der Formel $C_{10}H_9ClO_2$ entsprach; bei siebenstündiger Wirkung besafs das Product nahezu die Zusammensetzung $C_{10}H_8Cl_2O_2$. Dieses letztere lieferte, mit alkoholischer Kalilösung behandelt, neben Chlorkalium nur Valeriansäure, keine Angelicasäure. Behandelt man Amylalkohol mehrere Tage lang bei 100° und unter theilweiser Mitwirkung des Sonnenlichts mit Chlor, so erhält man einen syrupartigen Körper von brennendem Geschmack und campherartigem Geruch. Nach dem Trocknen im leeren Raum über Aetzkalk besitzt er eine der Formel $C_{10}H_7Cl_5$ oder dem gechlorten Amylchlorür $C_{10}H_7Cl_4, Cl$ nahezu entsprechende Zusammensetzung. So wie die von Bauer durch Chlorung des Amylwasserstoffs gebildete Verbindung $C_{10}H_8Cl_4$ (1) durch Zersetzung mit Kalihydrat den Körper $C_{10}H_7Cl_3$ liefert, so zerfällt das aus Amylalkohol entstehende Product $C_{10}H_7Cl_5$ bei der Destillation mit überschüssigem Kalk, unter Bildung eines über 200° siedenden, beim Aufbe-

(1) Jahresber. f. 1860, 405.

wahren braun und sauer werdenden Körpers von der Formel $C_{10}H_6Cl_4$.

Diamylphosphorsäure.

K. Kraut (1) hat gefunden, daſs die von Fehling (2) schon als Zersetzungsproduct des Fuselöls durch Phosphorsuperchlorid beobachtete Diamylphosphorsäure auch bei der Darstellung des Bromamyls mittelst Fuselöl, Brom und Phosphor entsteht. Zu ihrer Gewinnung wascht man das Product der Einwirkung von Brom und Phosphor auf Amylalkohol zuerst mit Wasser und behandelt dann das ölige Gemenge von Bromamyl und Diamylphosphorsäure wiederholt mit wässerigem kohlens. Natron. Nach Entfernung des Bromamyls wird die Lösung des Natronsalzes bis zur Verflüchtigung von anhängendem Bromamyl gekocht, dann mit Schwefelsäure übersättigt und die abgeschiedenen Oeltropfen in Aether aufgenommen. Letzterer hinterläſst die Säure beim Verdunsten, jedoch verunreinigt durch eine Substanz, welche nur durch Umkrystallisiren der Salze entfernt werden kann. Das Kalksalz, $2 C_{10}H_{11}O, CaO, PO_5$, durch Sättigen der Säure mit Kalkmilch, Entfernen des Kalküberschusses durch Kohlensäure und Verdunsten dargestellt, bildet weiſse glänzende Nadeln, welche sich bei 180° noch nicht zersetzen. 100 Th. Wasser von 18° lösen 1,605, von 60° 0,903 und von 100° 0,873 Th. des Salzes. Das saure Silbersalz, $2 C_{10}H_{11}O, AgO, PO_5 + 2 C_{10}H_{11}O, HO, PO_5$, bildet sich in mikroscopischen Nadeln beim Schütteln der Säure mit feuchtem Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats. Das neutrale Salz, $2 C_{10}H_{11}O, AgO, PO_5$, entsteht durch Zersetzung von schwefels. Silberoxyd mit dem Barytsalz. Die kalt gesättigte Lösung des Kalksalzes wird durch Blei- und Quecksilberoxydulsalze reichlich gefällt. Bei der trockenen Destillation liefern die diamylphosphors. Salze, aber erst in ziemlich

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 102; Arch. Pharm. [2] CVI, 133; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 407; J. pr. Chem. LXXXIV, 117; Rép. chim. pure III, 479. — (2) Handwörterb. d. Chem. 2. Aufl. I, 791.

hoher Temperatur, eine wasserhelle, zum gröfsten Theil aus Amylen, $C_{10}H_{10}$, bestehende Flüssigkeit, während durch Kohle geschwärzte metaphosphors. Salze zurückbleiben.

Oenanthylverbindungen.

Die vielfachen Untersuchungen über die Zersetzungsproducte, welche beim Erhitzen des Ricinusöls mit Natronhydrat entstehen, hatten so viel als sicher ergeben, dafs ein aldehydartiger und ein alkoholartiger Körper dabei gebildet werden. T. Petersen (1), welcher neuerdings sich mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt hat, fand die Ansicht Städeler's (2) bestätigt, indem Er den neben der Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$, welche am natürlichsten als methylirter Oenanthylaldehyd betrachtet wird, auftretenden Körper, wenn er überhaupt ein Alkohol ist, für Oenanthylalkohol hält. — Destillirt man ricinöls. Natron (3) mit überschüssigem Natronhydrat in kleinen Portionen, und rectificirt das zwischen 170 und 180° Uebergegangene über Aetzkali, so erhält man ein farbloses Destillat, welches gewaschen, mit einer concentrirten Lösung von schwefligs. Natron geschüttelt, zu einem Brei erstarrt, welchen man abgiefst und wiederholt mit Aether, in welchem das schwefligs. Doppelsalz unlöslich ist, behandelt. Die abfiltrirten ätherischen Flüssigkeiten wurden der Destillation unterworfen und der Rückstand wiederholt und so lange mit schwefligs. Natron behandelt, bis sich kein gallertartiger Niederschlag mehr abschied. Das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Oel wurde über etwas Aetzkali rectificirt, gewaschen und getrocknet. Die Flüssigkeit zeigte den constanten Siedepunkt von 178°,5 (bei 0,761m Druck), war dickflüssiger, als das rohe Destillat, roch nur

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 69; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 357; J. pr. Chem. LXXXIV, 118; Chem. Centr. 1861, 444; Rép. chim. pure III, 480. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 359 f. — (3) Zur Controle der Ricinölsäure wurde das aus der Natronseife erhaltene Baryt- und Magnesiasalz untersucht, wobei sich mit den Formeln $C_{36}H_{33}BaO_6$ und $C_{36}H_{33}MgO_6$ übereinstimmende Resultate ergaben.

Oenanthyl-verbindungen.

schwach, wurde an der Luft nicht sauer und zeigte überhaupt die von Städeler für den *Oenanthylalkohol* angegebenen Eigenschaften; die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{16}O_2$; die Dampfdichte wurde zu 4,34 (berechnet 4,02) gefunden. — Petersen hat einige Abkömmlinge des Oenanthylalkohols untersucht. Der *önanthylschwefels. Baryt*, $C_{14}H_{15}S_2O_8$ + aq., dargestellt durch Sättigen der durch Einwirkung von 1 Th. Schwefelsäure auf 2 Th. Oenanthylalkohol erhaltenen Oenanthylschwefelsäure mit kohlens. Baryt und Aetzbaryt, bildet sehr lösliche weifse, perlglänzende Schuppen von bitterem Geschmack, welche bei 80° sich zu zersetzen beginnen. Phosphorchlorid wirkt heftig auf den Oenanthylalkohol ein, unter Bildung von *Oenanthylchlorür*, $C_{14}H_{15}Cl$, welches angenehm fruchtartig riecht nicht in Wasser, aber in Alkohol und in Aether löslich ist; sein spec. Gew. wurde zu 0,9983 bei 15° gefunden, der Siedepunkt liegt bei 175°. Das *Oenanthylammoniumchlorür-Platinchlorid* $(C_{14}H_{15}, H_3)NCl, PtCl_2$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche hellgelbe Blättchen, welche man erhält, indem man Oenanthyljodür (Siedepunkt 192°) mit Ammoniak gesättigt im Oelbade erhitzt, das Jod mit Silberoxyd entfernt und die Base an Salzsäure und Platinchlorid bindet. Der *Oenanthyläthyläther*, $C_{14}H_{15}, C_4H_5, O_2$, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Oenanthylalkohol und Jodäthyl und bildet eine schwach riechende, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. — Der gröfste Theil des beim Erhitzen des ricinölс. Natrons erhaltenen Destillats besteht aus *Methyl-Oenanthol*, $C_{14}H_{13}(C_2H_3)O_2$, welches aus seiner wie oben angegeben erhaltenen schwefligs. Verbindung durch siedendes Wasser abgeschieden werden kann. Aus dem reinen schwefligs. Salz (welches blendendweifse, fettig anzufühlende Schüppchen bildet) erhält man jenes nach dem Abdestilliren über Aetzkali, Entwässern und Rectificiren als farblose, leicht bewegliche, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 172° siedet unter $0{,}760^m$ Barometerdruck und

deren Dampfdichte zu 4,67 (berechnet 4,436) gefunden wurde. Das *schwefligs. Methylönantholammoniak* bildet weifse, perlglänzende, fettig anzufühlende, leicht in Wasser, weniger in Alkohol und Aether lösliche Schuppen. — Bei der vorsichtigen Oxydation des Methylönanthols entstehen hauptsächlich Oenanthylsäure, neben Caprylsäure und anderen fetten Säuren. Petersen bestätigt auch die Angabe Städeler's, dafs sich bei der trockenen Destillation äquivalenter Mengen von essigs.- und önanthyls. Kalk Methylönanthol bildet.

Phenol. A. Riche (1) hat auf verschiedene Weise versucht, das Chlorphenyl, $C_{12}H_5Cl$, darzustellen, um dasselbe in Phenylalkohol umzuwandeln, in ähnlicher Weise wie Cannizzaro (2) das Chlorbenzyl in Benzylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf Benzol entstehen in der Kälte wie in der Wärme eine Anzahl Chlorverbindungen, aus welchen sich die Verbindung $C_{12}H_5Cl$ nicht isoliren läfst. Eben so wenig erhält man diesen Körper durch Zersetzung von Monochlorbenzoësäure mittelst Kalk; es entsteht hierbei nur Benzol. Unterwirft man 120 Th. Phenylalkohol mit 60 Th. Phosphorsuperchlorid der Destillation, so erhält man (während viel phosphors. Phenyl in der Retorte bleibt) den von Scrugham (3) als Chlorphenyl beschriebenen, bei 137° siedenden Körper, $C_{12}H_5Cl$, für welchen aber Riche den Namen *Monochlorbenzol* vorschlägt, da er nicht mehr rückwärts in Phenylalkohol umgewandelt werden kann. Er wird weder durch essigs. Silber noch durch essigs. Kali in alkoholischer Lösung angegriffen, eben so wenig durch Ammoniak. Beim Erhitzen mit Natrium bildet sich, neben harzartiger Materie, eine bei 85° siedende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Benzols

(1) Compt. rend. LIII, 586; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 357; J. pr. Chem. LXXXV, 374; Chem. Centr. 1862, 461; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 689; Instit. 1861, 330; Rép. chim. pure IV, 18. — (2) Jahresber. f. 1855, 621. — (3) Jahresber. f. 1854, 604.

besitzt. Mit concentrirter Salpetersäure aufgekocht entsteht aus dem Monochlorbenzol *Chlornitrobenzol*, $C_{12}H_4Cl(NO_4)$, welches äufserst leicht in langen Nadeln krystallisirt, bei 78° schmilzt und bei 74° erstarrt. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in heifsem Alkohol und in Aether. Durch Behandeln mit Reductionsmitteln, mit Schwefelammonium z. B., entsteht daraus eine feste Base, welche alle Eigenschaften des Chloranilins besitzt. Bei der Destillation von 120 Th. Phenylalkohol mit 90 Th. Bromphosphor erhält man kein reines Monobrombenzol, sondern eine etwas kohlenstoffärmere, süfslich wie die Chlorverbindung riechende Flüssigkeit, deren nicht constanter Siedepunkt von 158 auf 166° steigt. Auch dieser Körper erleidet mit essigs. Silber, essigs. Kali oder Ammoniak keine Veränderung; mit Natrium liefert er dagegen Benzol. Riche hält diese Bromverbindung für identisch mit dem von Couper (1) durch Einwirkung von Brom auf Benzol erhaltenen Brombenzol, dessen Siedepunkt (150°) Er indessen als zu niedrig betrachtet. Brombenzoësäure giebt bei der Destillation mit Kalk reines Benzol; mit Bimsstein erhitzt geht die Säure unzersetzt über.

Phenylschweflige- und Phenylschwefelsäure.

A. Freund (2) hat Beiträge zur Kenntnifs der phenylschwefligen- und der Phenylschwefelsäure geliefert. Reiner Phenylwasserstoff (durch Destillation von Benzoësäure mit Kalk erhalten), bei 82° siedend und bei + 3° vollkommen erstarrend, mit mehrfach erneuten Mengen concentrirter reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, löste sich schliefslich in jener vollständig auf. Das stark sauere, schwach gelb gefärbte Product der Einwirkung löste sich beim Verdünnen mit Wasser zu einer vollkom-

(1) Jahresber. f. 1857, 449. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abth.), 103; Ann. Ch. Pharm. CXX, 76; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 719; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVII, 486; Chem. Centr. 1862, 99; Rép. chim. pure IV, 278.

Phenylschweflige- und Phenylschwefelsäure.

men klaren Flüssigkeit. Dabei wurde weder Gasentwickelung, noch das Auftreten von schwefliger Säure bemerkt. Die hinreichend verdünnte Lösung durch kohlens. Baryt neutralisirt, filtrirt, zur Trockene verdampft, liefs einen Rückstand, der neuerdings in Wasser gelöst nach dem Filtriren und Concentriren in durchsichtigen perlglänzenden Blättchen oder Tafeln krystallisirenden *phenylschweflig. Baryt*, $2(C_{12}H_5BaS_2O_6) + 2HO$, lieferte. Die Mutterlauge ergiebt beim weiteren Eindampfen noch mehr vollkommen reines Salz. Dasselbe ist nur wenig in Alkohol löslich, verwittert nicht an der Luft, wohl aber im Exsiccator über Schwefelsäure. *Phenylschweflig. Kupferoxyd*, $C_{12}H_5CuS_2O_6 + 6HO$, wurde durch Zerlegung des Barytsalzes mit reinem schwefels. Kupferoxyd dargestellt; das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, vom ungelösten sshwefels. Kupferoxyd abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und das Salz aus Wasser krystallisirt. Beim Erkalten der heifs concentrirten wässerigen oder alkoholischen Lösung erhält man es in grofsen dünnen, tafelförmigen, lichtblauen, luftbeständigen Krystallen, beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen. *Phenylschweflig. Silberoxyd*, $C_{12}H_5AgS_2O_6 + 16HO$, durch Zerlegen des Barytsalzes mit schwefels. Silberoxyd erhalten, bildet tafelförmige, in Wasser und in Weingeist lösliche Krystalle. — Die *phenylschweflige Säure*, durch Zerlegung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in sehr zerfliefslichen feinen Nadeln. Wird die wässerige Lösung der Säure der Destillation unterworfen, so beginnt zuerst wenn der Retorteninhalt Syrupconsistenz angenommen eine Zersetzung, unter Entwickelung von schwefliger Säure gehen zuerst Tropfen einer auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit, dann eine theils im Hals der Vorlage, theils in der Vorlage erstarrende Substanz über; letztere tritt reichlicher auf beim raschen Erhitzen der syrupförmigen Säure, während

Phenyl-schweflige- und Phenyl-schwefel-säure.

beim allmäligen Erhitzen sich eine gröfsere Menge der flüssigen Verbindung bildet. Diese ergab sich bei der Untersuchung als Phenylwasserstoff, (bei 82° siedend, bei + 3° vollkommen erstarrend,) während die feste Substanz sich als Sulfobenzid erwies, dessen Schmelzpunkt bei 128° gefunden wurde (1). Bei der beschriebenen Zersetzung bleibt in der Retorte je nach Dauer und Stärke des Erhitzens entweder eine dicke schwarze Flüssigkeit, oder eine leichte glänzende Kohle; in dem Destillat fanden sich, aufser den genannten Körpern, schweflige Säure, wenig Schwefelsäure und phenylschweflige Säure. Die phenylschweflige Säure spaltet sich demnach beim Erhitzen unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser entweder in Phenylwasserstoff und Schwefelsäure : $C_{12}H_6SO_6 + H_2O_2 = C_{12}H_6 + SO_8H_2$, oder in Sulfobenzid und Schwefelsäure : $2(C_{12}H_6SO_6) = (C_{12}H_5)_2S_2O_4 + S_2O_8H_2$; nebenher geht eine secundäre Zersetzung unter Abscheidung von Kohle und schwefliger Säure. — *Phenylschwefels. Baryt*, $2(C_{12}H_5BaS_2O_8) + 6HO$, wurde in der gewöhnlichen Weise durch Sättigen eines Gemisches von Phenylalkohol und concentrirter Schwefelsäure, durch kohlens. Baryt, Eindampfen und Umkrystallisiren des Salzes dargestellt. In ähnlicher Weise wie das entsprechende phenylschwefligs. Salz wurde das *phenylschwefels. Kupferoxyd* erhalten. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirte beim Erkalten ein grünlich-blaues luftbeständiges Salz, $C_{12}H_5CuS_2O_8 + 6HO$; die dunkelgrüne durch weiteres Eindampfen concentrirte Mutterlauge lieferte grüne Krystalle von der Zusammen-

(1) Mitscherlich (Berzelius' Jahresber. XV, 426) hatte den Schmelzpunkt bei 100°; Gericke (dieser Jahresber. 1856, 609) bei 115° gefunden; Freund hat gezeigt, dafs die genannten Forscher den Schmelzpunkt einer nicht vollkommen reinen Substanz bestimmt haben. Der Erstarrungspunkt, der von noch nicht genau ermittelten Umständen abhängt, wurde in verschiedenen Versuchen bei 92, 97, 100, 102,5 und 107°,5 gefunden.

Phenylschweflige- und Phenylschwefelsäure.

setzung $C_{12}H_5CuS_2O_8 + 4HO$. Beim freiwilligen Verdunsten einer wässerigen Lösung des ersteren Salzes krystallisirte dasselbe in mehrere Millimeter langen Prismen; nach Entfernung derselben aus der Mutterlauge bildeten sich nach einiger Zeit, wahrscheinlich in Folge einer Temperaturerniedrigung, grofse wohlausgebildete, leicht verwitternde Krystalle von der Farbe des Kupfervitriols und der Zusammensetzung $C_{12}H_5CuS_2O_8 + 10HO$. Das *Kobaltsalz*, $C_{12}H_5CoS_2O_8 + 8HO$, bildet schöne, in Wasser und Weingeist lösliche luftbeständige Krystalle von der Farbe des neutralen schwefels. Kobaltoxyduls, welche bei 100° einen Theil (19 Proc.), bei 180° ihr sämmtliches Krystallwasser abgeben; das *Nickelsalz*, $C_{12}H_5NiS_2O_8 + 8HO$, krystallisirt in smaragdgrünen, luftbeständigen, in Wasser und Weingeist löslichen Krystallen, welche entwässert ... canariengelbe Farbe zeigen. Das *Kalisalz*, $C_{12}H_5K$... $+ 2HO$, erhält man in kleinen, seideglänzenden Krystallen, welche sich in Wasser und in Weingeist lösen. Das über Schwefelsäure getrocknete *Silbersalz* ist wasserfrei, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist und krystallisirt undeutlich; das *Magnesiasalz* bildet weifse nadelförmige, in Wasser und in Weingeist lösliche Krystalle. — Die *Phenylschwefelsäure*, erhalten durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Concentriren der durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreiten Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure, krystallisirt in feinen Nadeln; die Mutterlauge wird bald braun und ergiebt einen Krystallbrei, welcher mit Wasser eine klare braune Lösung liefert, die über Schwefelsäure wieder krystallinisch erstarrt, wobei sich ein schwacher Geruch nach Phenylalkohol bemerkbar macht. Bei der Destillation einer frisch bereiteten Lösung der Säure ging zuerst schwach gelbliches, nach Phenylalkohol riechendes Wasser über, dann folgte Phenylalkohol; es entwickelte sich dabei schweflige Säure und in der Retorte blieb ein kohliger Rückstand. Diese Zersetzung der Phenylschwefelsäure findet daher in

der Gleichung : $C_{12}H_6S_2O_8 + 2HO = C_{12}H_6O_2 + S_2O_8H_2$, ihren Ausdruck.

Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure.

Die Sulfanilidsäure und die Amidophenylschwefelsäure sind von R. Schmitt (1) untersucht worden. Die *Sulfanilidsäure* war von Gerhardt durch Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf das, durch Erhitzen von oxals. Anilin resultirende Gemenge von Oxanilid und Formanilid erhalten worden; Buckton und Hofmann (2) hatten dieselbe Säure durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Anilin dargestellt. Schmitt hat sich aufser der ersteren auch der zweiten (eine gröfsere Ausbeute liefernden) Methode bedient und verfuhr dabei folgendermafsen : 1 Th. Anilin wurde in einer Porcellanschale tropfenweise mit 2 Th. rauchender Schwefelsäure versetzt, die braune syrupartige Flüssigkeit darauf so lange erhitzt, bis eine starke Bräunung und reichliche Entwickelung von schwefliger Säure eintrat, darauf wurde nach dem Erkalten der zähflüssige Syrup in kaltes Wasser gegossen, wobei sich die Sulfanilidsäure als schwarze, verwirrte Krystallmasse ausschied, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wurde. Die Sulfanilidsäure, $C_{12}H_7NS_2O_6 + 2aq.$, krystallisirt aus heifsem Wasser (1 Th. der Säure löst sich in 128 Th. eiskalten Wassers und in 112 Th. Wasser von 15°) in rhombischen Tafeln. Sie löst sich nicht in kaltem und kochendem Alkohol und in Aether. Die Krystalle verlieren ihr Wasser theilweise schon an der Luft, vollkommen bei 110°; längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt nimmt die zerfallene Säure eine bräunliche Färbung an, kann aber bis zu 220° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; bei höherer Temperatur entweicht schweflige Säure unter Rücklassung schwer ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 565; Chem. Centr. 1862, 213; Ann. ch. phys. [3] LXIV, 364; Rép. chim. pure IV, 185. — (2) Jahresber. f. 1856, 517.

Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure.

brennlicher Kohle, und wenn diese Zerlegung in einer Retorte stattfindet, so erhält man aufser der schwefligen Säure schwefligs. Anilin, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Durch starke Alkalilauge wird die Säure selbst beim Kochen nicht verändert; beim Erhitzen mit den festen Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden wird sie in Anilin und die betreffenden schwefels. Salze zerlegt. Das Verhalten der Sulfanilidsäure gegen salpetrige Säure vergl. S. 621. Die Sulfanilidsäure bildet mit den Alkalien neutral reagirende Salze, welche, wie auch die übrigen Salze der Säure (mit Ausnahme des Silbersalzes) in Wasser leicht löslich sind. Verbindungen der Säure mit Mineralsäuren zu erhalten gelang nicht. Chlor und Jod wirken auf die wässerige Lösung der Säure nicht ein; Brom dagegen zersetzt die heifse Lösung unter Abscheidung weifser verfilzter Nadeln. Dieselben, vollkommen unlöslich in kaltem und in heifsem Wasser, lösen sich leicht in heifsem Alkohol und Aether; sie schmelzen wenig über 100° und sublimiren bei höherer Temperatur in glänzenden Nadeln. Von Kali und Natron werden sie nicht zersetzt. Nach der Analyse erwiesen sie sich als Tribromanilin, $C_{12}H_4Br_3N$, ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung: $C_{12}H_7NS_2O_6 + 6\,Br = C_{12}H_4Br_3N + S_2O_6 + 3\,HBr$. Setzt man zu 1 Aeq. Sulfanilidsäure nur 4 Aeq. Brom, so erhält man, neben Tribromanilin, *Dibromsulfanilidsäure* in Lösung für deren Bildung Schmitt die Gleichung $C_{12}H_7N_2O_6 + 4\,Br = C_{12}H_5Br_2O_6 + 2\,HBr$ giebt. Man fällt die Säure aus der vom Tribromanilin abfiltrirten Lösung, durch Chlorbaryum und zersetzt das durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in langen weifsen Nadeln zu erhaltende Barytsalz durch Scwefelsäure. Die Dibromsulfanilidsäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in grofsen farblosen säulenförmigen Krystallen, $C_{12}H_5Br_2O_6 + 3\,aq.$, welche ihr Krystallwasser an freier Luft nach und nach, rasch aber bei 110° verlieren, wodurch sie matt und undurchsichtig werden. Die Säure löst sich leicht in kal-

Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure.

tem, wie in heifsem Wasser, schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol. Die concentrirte wässerige Lösung, welche nicht krystallisirt, liefert beim Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure sofort die reine Säure als ein Haufwerk von Nadeln. Die wässerige Säure schmeckt stark sauer, kühlend; sie wird durch Chlorbaryum, essigs. Bleioxyd und salpeters. Silberoxyd krystallinisch gefällt; eine concentrirte Lösung entwickelt beim Erwärmen mit Zink Wasserstoff und das gebildete Zinksalz scheidet sich aus. Die trockene Säure verträgt eine Temperatur von 180°; wenige Grade darüber zerlegt sie sich unter Bildung von Tribromanilin, Entwickelung von schwefliger Säure und Rücklassung schwer verbrennlicher Kohle. Auch beim Erhitzen mit Kali oder Kalkhydrat wird Dibromanilin gebildet. Chlorgas färbt die wässerige Lösung der Säure braun und beim Erwärmen scheidet sich ein penetrant riechendes Oel aus. Das Verhalten der wässerigen Lösung gegen salpetrige Säure vgl. S. 624. Die von Schmitt dargestellten Salze der Dibromsulfanilidsäure krystallisiren in Nadeln und sind mehr oder weniger in Wasser löslich. Das *Barytsalz*, $C_{12}H_4BaBr_2S_2O_5 + 2\,aq.$, wie oben angegeben dargestellt, verliert sein Krystallwasser bei 110° vollkommen, ohne sein Ansehen zu verändern und wird erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt; das *Bleisalz*, $C_{12}H_4PbBr_2S_2O_5 + 2\,aq.$, ist vollkommen luftbeständig und verliert erst bei 110° sein Wasser; das *Silbersalz*, $C_{12}H_4AgBr_2S_2O_5$, bildet etwas röthlich gefärbte Nadeln; das *Kali-* oder *Natronsalz*, erhalten durch Zersetzen der betreffenden kohlens. Salze mit der reinen wässerigen Säure, lösen sich schwer in Alkohol und scheiden sich aus den concentrirten Lösungen auf Alkoholzusatz in Nadeln aus; das *Zink-* und *Kalksalz* erhält man in gleicher Weise wie die vorigen Salze, das erstere auch wie bereits angegeben durch Einwirkung der wässerigen Säure auf metallisches Zink. — Leitet man einen raschen Strom von salpetriger Säure zu fein zerriebener, in Alkohol

Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure.

suspendirter Sulfanilidsäure, so erfüllt sich nach einiger Zeit das Gefäfs mit gelb gefärbten Nadeln, welche durch Abwaschen mit Alkohol vollkommen rein erhalten werden, es ist diefs *Diazophenylschwefelsäure*, $C_{12}H_4N_2S_2O_6$, welche sich gebildet hat entsprechend der Gleichung : $C_{12}H_7NS_2O_6 + NO_3 = C_{12}H_4N_2S_2O_6 + 3\,HO$. Dieselbe läfst sich auch erhalten, wenn man in die wässerige Lösung der Sulfanilidsäure, welche bis zur beginnenden Wiederausscheidung der Säure erkaltet ist, einen raschen Strom von salpetriger Säure einleitet; die sich bald absetzende Diazophenylschwefelsäure erleidet aber zum gröfsten Theil u Stickstoffentwickelung Zersetzung. Auch beim Einwi von gasförmiger Salpetersäure wird, aber immer nur ol flächlich, Diazophenylschwefelsäure gebildet. Die Säu ist in kaltem Alkohol unlöslich, von kochendem wird s unter Stickstoffentwickelung zerlegt. In kaltem Wasse ist sie ebenfalls unlöslich, bei 60 bis 70° wird sie jedoc leicht gelöst und scheidet sich beim raschen Abkühlen i farblosen Nädelchen wieder aus. Die äufserst unbeständige wässerige Lösung der Säure entwickelt fortwährend Stickstoff, was durch Schütteln oder Erwärmen noch beschleunigt wird. Wenn man eine gröfsere Menge der lufttrockenen Säure im Wasserbade erhitzt (wie auch beim Reiben derselben in einer harten Schale oder durch einen Hammerschlag), so zerlegt sie sich unter heftiger Explosion unter Hinterlassung eines braunen wolligen Körpers. Einige Kryställchen, in einem Haarröhrchen erhitzt, zerlegten sich erst bei 120°. Gasförmiges Ammoniak zerlegt die feste Säure unter starker Wärmeentwickelung und heftiger Explosion; durch wässerige Alkalien, Jod- oder Bromwasserstoffsäure wie durch Schwefelwasserstoff wird sie ebenfalls unter Stickgasentwickelung zerlegt. Bei der letztgenannten Einwirkung erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit krystallinischer Schwefel ausscheidet, und es bildet sich dabei Sulfanilidsäure nach der Gleichung : $C_{12}H_4N_2S_2O_6 + 3\,HS =$

Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure.

$C_{12}H_7NS_2O_6 + 3S + N$. Beim Erhitzen mit Natronkalk entweicht ihr ganzer Stickstoff als solcher. — Leitet man in eine heifs gesättigte Lösung von Sulfanilidsäure einen raschen Strom von salpetriger Säure, so entweicht reichlich Stickstoff und die Lösung enthält nach beendigter Reaction nun eine neue Säure die *Oxyphenylschwefelsäure*, $C_{12}H_6S_2O_8$, welche auch beim Erhitzen der wässerigen Diazophenylschwefelsäure über 80° unter Stickgasentwickelung entsteht, nach der Gleichung: $C_{12}H_4N_2S_2O_6 + 2HO = C_{12}H_6S_2O_8 + 2N$. Läfst man diese Zerlegung bei Abschlufs der Luft vor sich gehen und concentrirt die erhaltene Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbad, unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure, so erhält man die nicht krystallisirbare, hellbraune, syrupartige Säure. Die durch Neutralisiren mit den betreffenden kohlens. Salzen erhaltenen Salze derselben sind in Wasser sehr leicht löslich und werden erst beim Eindampfen zur Trockene als krystallinische Massen erhalten. Das *Barytsalz*, $C_{12}H_5BaS_2O_8 + x\,aq.$, ist sehr löslich in Wasser und wird erst bei ziemlich hoher Temperatur zersetzt; mit festem Kalihydrat erhitzt liefert es unter Hinterlassung von schwefels. Kali Phenyloxydhydrat. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_5AgS_2O_8$, verträgt im trockenen Zustand eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Beide Salze sind gelblich bis bräunlich gefärbt. — Wird die Diazophenylschwefelsäure mit 90procentigem Alkohol (absoluter bewirkt keine Veränderung) gekocht, so entwickelt sich Stickstoff und es bilden sich gleichzeitig grofse Mengen von Aldehyd. Die im Wasserbad eingedampfte tiefbraune syrupartige stark saure Flüssigkeit lieferte durch Neutralisation mit kohlens. Bleioxyd ein Salz, welches sich als ein Gemenge von phenylschwefels.- mit oxyphenylschwefels. Bleioxyd erwies. Um die Bildung der Oxyphenylschwefelsäure zu vermeiden liefs Schmitt absoluten Alkohol unter höherem Drucke auf die Diazophenylschwefelsäure einwirken und erhielt so

Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure.

eine syrupartige braune Flüssigkeit, welche unter keinen Umständen zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die Analyse der mittelst derselben dargestellten Salze läfst schliefsen, dafs die Diazophenylschwefelsäure bei der genannten Einwirkung in *Phenylschwefelsäure*, $C_{12}H_6S_2O_6$ (1) umgewandelt wird nach der Gleichung: $C_{12}H_4N_2S_2O_6 + C_4H_6O_2 = C_{12}H_6S_2O_6 + C_4H_4O_2 + 2N$. Das *phenylschwefels. Bleioxyd*, $C_{12}H_5PbS_2O_6 + x\,aq.$, wurde als farblose krystallinische Masse erhalten, die sich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löst; das *Barytsalz*, $C_{12}H_5BaS_2O_6 + x\,aq.$, verliert sein Krystallwasser bei 110° und wird erst in sehr hoher Temperatur zerlegt, es ist ebenfalls leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — Leitet man in die alkoholische Lösung der Dibromsulfanilidsäure (vgl. S. 620) salpetrige Säure, so färbt sich die Flüssigkeit bald etwas dunkler und nach einiger Zeit gesteht die ganze Lösung bei etwas starker Concentration zu einem aus gelben Schuppen bestehenden Krystallbrei (2) von *Diazodibromphenylschwefelsäure*, $C_{12}H_4Br_2S_2O_6$, welche man durch Waschen der abfiltrirten Schüppchen rein erhält. Die gelblichweifsen, bitter schmeckenden, fettig anzufühlenden Schüppchen können im Wasserbade ohne sich zu zersetzen erhitzt werden, erst in höherer Temperatur findet Verpuffung statt, welche durch noch so starkes Reiben nicht bewirkt wird. In Alkohol ist die Säure nicht ohne Zersetzung löslich, in kaltem Wasser löst sie sich kaum, leicht dagegen in heifsem, doch darf dabei nicht bis zum Kochen erhitzt werden, weil sonst unter Stickstoffentwickelung Zersetzung statt-

(1) Diese Säure scheint mit der von Mitscherlich (Berzelius' Jahresber. XV, 425) erhaltenen phenylschwefligen Säure nicht identisch, sondern nur isomer zu sein. — (2) Die salpetrige Säure wirkt auf die wässerige, stark kochende Lösung der Dibromsulfanilidsäure in gleicher Weise wie auf die Sulfanilidsäure; es entwickelt sich unter starker Bräunung der Flüssigkeit Stickstoff und nach einiger Zeit enthält jene keine Spur der ursprünglichen Säure.

Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure.

findet. Ihre Reactionen sind dieselben, wie die der nichtgebromten Diazoverbindung; Salze konnten nicht erhalten werden. — Wird die Diazodibromphenylschwefelsäure mit absolutem Alkohol unter höherem Druck gekocht, so zerlegt sie sich in derselben Weise wie die nicht gebromte Säure in Stickstoff, Aldehyd und *Dibromphenylschwefelsäure*, $C_{12}H_4Br_2S_2O_6$, welche Säure im krystallisirten Zustande 2 Aeq. Krystallwasser enthält. Die beim Abdampfen des bei der genannten Reaction erhaltenen Productes bleibende braune Flüssigkeit erstarrt bei hinreichender Concentration zu einer krystallinischen Masse, welche sich bis auf Spuren eines harzartigen Körpers löst. Durch Fällen der sauren Lösung mit essigs. Bleioxyd wurde das Bleisalz dargestellt, durch dessen Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei und Eindampfen der Flüssigkeit die Säure in schönen, noch etwas gelben Nadeln erhalten wurde, welche zwischen 84 bis 86° mit Beibehaltung von 2 Aeq. Wasser schmelzen und erst bei höherer Temperatur zersetzt werden. Die Salze dieser Säure entsprechen bezüglich ihrer Löslichkeit den dibromsulfanilids. Salzen. Das *Barytsalz*, $C_{12}H_3BaBr_2S_2O_6 + x$ aq., erhält man durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, des aus der wässerigen Säure mittelst Chlorbaryum gefällten Niederschlags in grofsen oft zolllangen Nadeln, welche sich schwer in kaltem Wasser wie in Alkohol lösen; bei 110° entweicht ihr Krystallwasser, bis 200° werden sie nicht verändert. Bei der trockenen Destillation liefert das Salz neben schwefliger Säure Wasser und ein nach Bromphenyl riechendes Oel. Das *Bleisalz* und *Silbersalz* krystallisiren in Nadeln, welche sich schwer in kaltem Wasser lösen; das leicht lösliche *Kalisalz* bildet ebenfalls Nadeln. — Durch kochendes Wasser wird die Diazodibromphenylschwefelsäure unter Abgabe allen Stickstoffs vollständig zersetzt, es bildet sich *Oxydibromphenylschwefelsäure*, aus deren, durch Sättigen mit kohlens. Ammoniak erhaltenem, Ammoniaksalz durch Versetzen mit Chlorbaryum und Umkrystallisiren

Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure.

des entstehenden Niederschlages das Barytsalz in nadelförmigen Krystallen erhalten wurde.

Um die von Kolbe (1) vermuthete Verschiedenheit der Sulfanilidsäure und der *Amidophenylschwefelsäure* darzuthun, hat Schmitt (2) auch diese letztere untersucht. Laurent (3) hatte dieselbe zuerst durch Behandlung des nitrophenylschwefels. Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Schmitt mischte 1 Th. Nitrobenzol mit 5 bis 6 Th. rauchender Schwefelsäure und liefs die Mischung mehrere Tage unter häufigem Umschütteln bei mäfsiger Wärme stehen, bis alles Nitrobenzol verschwunden war. Die dickflüssige Masse wurde (unter Verhütung zu starker Erwärmung) nach und nach mit kohlens. Bleioxyd neutralisirt, die durch Kochen und Abfiltriren erhaltene farblose Lösung von nitrophenylschwefels. Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung durch kohlens. Baryt neutralisirt, das (in warzenförmigen Krystallen) erhaltene Barytsalz in viel Wasser gelöst, ein grofser Ueberschufs von Barythydrat zugesetzt und darauf Schwefelwasserstoff bis zum Verschwinden des bitteren Geschmackes der Nitrosäure eingeleitet, und darauf die vom abgeschiedenen unterschwefligs. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt. Durch Fällen des Filtrates mit einer gerade hinreichenden Menge von Schwefelsäure erhält man die freie wässerige Amidosäure, welche beim Abdampfen in farblosen, langen und spiefsigen Krystallen erhalten wird; bei stark concentrirter Lösung gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei aus kleinen Nädelchen, Schmitt konnte aber niemals rhombische Tafeln erhalten, in welchen die Sulfanilidsäure unter allen Umständen aus Wasser krystallisirt. Die Krystalle enthalten auch nicht wie die der Sulfanilinsäure 2, sondern

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 318. — (2) Vgl. in der S. 619 angef. Abhandl. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 418.

3 At. Krystallwasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur theilweise, bei 100° vollständig entweicht, wobei sie weifs und undurchsichtig werden. Die Amidosäure ist wie die Sulfanilidsäure in Aether und Alkohol fast unlöslich, in heifsem Wasser leicht löslich; von Wasser von 15° bedarf sie nur 68 Th. zur Lösung. Auch gegen Brom verhält sich die Amidosäure verschieden von der Sulfanilidsäure, indem man wohl aus sehr concentrirten Lösungen der ersteren durch jenes eine Trübung, aber niemals aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum eine Fällung erhält. Auch die Krystallform der amidophenylschwefels. Salze ist von derjenigen der analogen sulfanilids. Salze wesentlich unterschieden. Es ist somit durch diese Untersuchung die ausgesprochene Ansicht bezüglich der Verschiedenheit der beiden Säuren bestätigt worden.

Von dem Sulfophenylchlorür sich Ableitendes.

Im vorigen Jahresbericht S. 407 wurde bereits der unter Kolbe's Leitung von W. Kalle angestellten Versuche über die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Sulfophenylchlorür vorläufige Erwähnung gethan, in welcher der bei dieser Reaction resultirende weifse Körper als eine Verbindung von Chlorzink mit einer acetonartigen Verbindung angesprochen wurde. Nach den jetzt vorliegenden ausführlichen Mittheilungen von W. Kalle (1) über diese Versuche verbindet sich bei der genannten Einwirkung statt des Zinks das Aethyl mit dem Chlor zu entweichendem Chloräthyl, während gleichzeitig das Zinksalz einer neuen Säure der s. g. *benzylschwefligen Säure* (2) entsteht. Zur Darstellung der benzylschwefligen Säure ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 153; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 446; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 449; Chem. Centr. 1862, 79; Rép. chim. pure IV, 143. — (2) C. Friedel (Rép. chim. pure IV, 144) schlägt für die aus dem Sulfophenylchlorür durch Ersetzung des Chlors durch Wasserstoff sich herleitende benzylschweflige Säure den Namen Sulfophenylhydrür vor.

Von dem Sulfophenylchlorür sich Ableitendes.

mischt man reines Sulfophenylchlorür mit dem dreifachen Volum wasser- und alkoholfreien Aethers und versetzt es in einem mit trockener Kohlensäure gefüllten Kolben nach und nach mit Zinkäthyl, indem man vor jedem erneuten Zusatz desselben jedesmal Erwärmung und Absetzung eines weifsen Pulvers abwartet. Zeigt eine herausgenommene Probe des Gemisches nicht mehr den Geruch nach dem Chlorür, so ist die Reaction beendigt, man verjagt aus der breiigen Masse den Aether bei 100°, zersetzt das überschüssige Zinkäthyl durch Wasser, welches das gebildete basische Zinksalz nicht beim Kochen auszieht. Beim Behandeln mit heifser Salzsäure löst es sich bis auf eine geringe Menge eines unangenehm riechenden Oels (1) und die von letzterem heifs abgegossene Flüssigkeit liefert beim Erkalten grofse, meist sternförmig gruppirte Prismen, welche von einer Beimengung jenes Oeles durch Umkrystallisiren befreit werden. Die so erhaltene benzylschweflige Säure ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure die der Formel $C_{12}H_6S_2O_4$ entsprechende Zusammensetzung. Diese Säure löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und besonders Aether nehmen sie in grofser Menge auf. Sie ist geruchlos, reagirt und schmeckt stark sauer (2), sublimirt kann sie nicht werden; sie schmilzt schon unter 100°, über 100° beginnt ihre Zersetzung. An der Luft oder beim Aufbewahren in lufthaltenden Gefäfsen oxydirt sie sich zu Sulfophenylsäure. — Die neutralen Salze der benzylschwefligen Säure lösen sich alle in Wasser, zum Theil auch in Alkohol. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in farblosen seideglänzenden Blättchen und ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol und wenig in Aether löslich. Das *Barytsalz* $BaO(C_{12}H_5)S_2O_3$ bildet in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche Krystall-

(1) Es ist dies vielleicht der ursprünglich gesuchte acetonartige Körper; vgl. Jahresber. f. 1860, 407. — (2) Wie von schwefliger Säure wird das Lackmuspapier zuerst geröthet, dann gebleicht.

Von dem Sulfophenylchlorür sich Ableitendes.

warzen. Das *Kupfersalz* scheidet sich aus der stark eingedampften Lösung in gelblichgrünen atlasglänzenden Blättchen ab, die sich nur wenig in Alkohol lösen. Das *Zinksalz*, $ZnO(C_{12}H_5)S_2O_5$, erhält man durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlens. Zinkoxyd, oder durch Zerlegung des in Wasser suspendirten, bei der Bereitung der Säure entstehenden basischen Salzes durch Kohlensäure und Eindampfen des Filtrates. Es ist in kaltem und heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in schief rhombischen Tafeln mit abgestumpften Ecken. In Alkohol und Aether löst sich das Salz nur wenig. Das *Silbersalz*, $AgO(C_{12}H_5)S_2O_5$, scheidet sich beim Erkalten seiner heifsen wässerigen Lösung in atlasglänzenden Blättchen ab, welche sich nur wenig in kaltem Wasser lösen. Beim Vermischen der wässerigen Säurelösung mit salpeters. Silberoxyd fällt es als weifser käsiger Niederschlag. — Die schon durch Berührung mit der Luft langsam statthabende Oxydation der benzylschwefligen Säure vollendet sich rasch durch Erhitzen derselben mit Salpetersäure. In Berührung mit Zink und Salzsäure entsteht aus jener das von C. Vogt (1) beschriebene Phenylmercaptan. Fünffach - Chlorphosphor wirkt unter lebhafter Entwickelung von Salzsäuregas ein; das bei der Reaction entstehende schwere ölige Chlorid ist in zu geringer Menge erhalten worden, um es näher zu untersuchen.

C. Vogt (2) hat seine unter Kolbe's Leitung ausgeführten, im vorigen Jahresberichte S. 407 nur theilweise und kurz erwähnten Versuche über das Phenylmercaptan (*Phenylsulfhydrat*) $C_{12}H_6S_2$ (= $C_{12}H_5S,HS$, nach Kolbe Benzylmercaptan, Benzylsulfhydrat) und das Zweifach-Schwefelphenyl (nach Kolbe Zweifach-Schwefelbenzyl) aus-

(1) Vgl. S. 630. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 142; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 438; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 81; J. pr. Chem. LXXXIV, 446; Rép. chim. pure IV, 114; vgl. daselbst auch die von Wurtz und von Friedel beigefügten Bemerkungen.

Von dem Sulfophenylchlorür sich Ableitendes.

führlich mitgetheilt. — Beim Zusammenbringen des Sulfophenylchlorürs $C_{12}H_5S_2O_4Cl$ (nach Kolbe Benzylsulfonchlorid), welches nur sehr langsam von Wasser verändert wird, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich das Chlorür in *Phenylmercaptan*, $C_{12}H_6S_2$, nach der Gleichung $C_{12}H_5S_2O_4Cl + 6H = C_{12}H_6S_2 + HCl + 4HO$. Das Phenylmercaptan erhält man am besten, indem man in einer geräumigen Flasche Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergiefst, und wenn die Gasentwickelung lebhaft im Gange ist, das Sulfophenylchlorür zusetzt, wobei man Sorge trägt, dafs das Zink aus dem am Boden befindlichen, dasselbe umlagernde Chlorür weit hinausragt. Nach 24-stündigem Stehen unterwirft man das Ganze der Destillation, wobei das gebildete Phenylmercaptan mit den Wasserdämpfen übergeht und sich als Oel in der Vorlage sammelt. Die rückständige Salzlösung enthält eine zweite, weniger flüchtige, feste Schwefelverbindung, das weiter unten zu beschreibende Zweifach-Schwefelphenyl. Bei der Reduction gröfserer Mengen des Chlorürs thut man gut, das Oel einer nochmaligen Behandlung mit Zink und Schwefelsäure zu unterwerfen. Das reine Phenylmercaptan ist ein farbloses, leichtbewegliches, stark lichtbrechendes öliges Liquidum von intensivem widerlichem Geruch; es hat ein spec. Gew. von 1,078 bei 14° und siedet gegen 165°. Es ist mit Wasser nicht mischbar, ertheilt demselben aber seinen Geruch; Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es leicht. Es brennt mit leuchtender weifser Flamme. Auf die Haut gebracht verursacht es bald einen brennenden Schmerz; sein Dampf reizt die Augen und verursacht Schwindel. Das Phenylmercaptan löst Schwefel mit gelblicher und Jod mit rothbrauner Farbe. Es kann ein Wasserstoffatom, wie die anderen Mercaptane, gegen Metalle austauschen und es ist seine Verwandtschaft zum Quecksilber besonders grofs, so dafs ein Tropfen von ersterem zu trockenem Quecksilberoxyd gebracht unter starker Erhitzung ein Umherschleudern der ganzen Masse

Von dem Sulfophenylchlorür sich Ableitendes.

bewirkt, ja selbst die verdünnte alkoholische Lösung des Sulfhydrats erhitzt sich mit Quecksilberoxyd unter Bildung von Phenylsulfid-Quecksilber ziemlich stark. *Phenylsulfid-Natrium*, $C_{12}H_5S$, NaS, bildet sich unter Wasserstoffentwickelung beim Eintragen von Natrium in Phenylmercaptan und hinterbleibt, nach dem Verjagen des Ueberschusses von letzterem, als weifse Salzmasse. Leitet man in die alkoholische Lösung derselben Kohlensäure, so bildet sich eine neue Verbindung, welche vielleicht dem salicyls. Natron, NaO. $(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]$,O, analog zusammengesetzt ist : NaO. $(C_{12}H_5S_2)[C_2O_2]$,O. *Phenylsulfid-Blei*, $C_{12}H_5S$, PbS, fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Phenylmercaptan mit essigs. Bleioxyd als gelber krystallinischer, nach dem Trocknen seideglänzender Körper nieder, welcher bei 120° zinnoberroth, bei 200° dann wieder gelb wird, über 230° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten wieder zu einer gelben Masse erstarrt. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Phenylmercaptan und essigs. Kupferoxyd fällt blafsgelbes *Phenylsulfid-Kupfer*. Das *Phenylsulfid-Quecksilber* $C_{12}H_5S$, HgS, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in weifsen, haarfeinen Nädelchen, welche nach dem Trocknen seideglänzend erscheinen. Das Salz bildet mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung $C_{12}H_5S$, HgS + HgCl, welche entsteht, wenn man die alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Phenylmercaptan mischt, und die aus der kochenden alkoholischen Lösung sich beim Erkalten in weifsen Krystallblättchen ausscheidet. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Phenylmercaptan und salpeters. Silberoxyd fällt blafsgelbes krystallinisches *Phenylsulfid-Silber*; mit Platin- und mit Goldchlorid entstehen bräunliche Niederschläge. — In geringer Menge entsteht bei Darstellung des Phenylmercaptans, besonders aber bei der Oxydation desselben durch Salpetersäure *Zweifach-Schwefelphenyl*, $(C_{12}H_5)S_2$, nach der Gleichung : $C_{12}H_6S_2 + NO_5 = C_{12}H_5S_2 + NO_4 + HO$. Zur Dar-

Von dem Sulfophenylchlorür sich Ableitendes.

stellung desselben wird das Phenylmercaptan mit überschüssiger Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in einer mit dem Schnabel eines Liebig'schen Kühlapparates verbundenen Retorte gelinde erwärmt, bis reichlich rothe Dämpfe auftreten; die Reaction geht nun (bisweilen ziemlich heftig werdend) ohne weiteres Erwärmen von selbst fort und nach ihrer Beendigung hat sich das Anfangs oben aufschwimmende Oel zu Boden gesenkt. Es erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Waschen mit Wasser und Lösen in siedendem Alkohol beim Verdunsten desselben lange weifse-glänzende Nadeln von Zweifach-Schwefelphenyl liefert. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Es riecht schwach, nicht unangenehm, schmilzt bei 60° zu einem gelblichen Oel, welches bei ruhigem Erkalten bisweilen erst bei 25° wieder erstarrt. Es ist schwer flüchtig, jedoch bei ziemlich hoher Temperatur unzersetzt destillirbar. Bringt man das Zweifach-Schwefelphenyl zu einer Wasserstoff entwickelnden Mischung von Zink und Salzsäure, so wandelt es sich wieder in Phenylmercaptan um. Vogt hat noch eine zweite sehr merkwürdige Bildungsweise des eben beschriebenen Körpers beobachtet. Ueberläfst man nämlich eine Lösung von Phenylmercaptan in weingeistigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in einem etwa zur Hälfte damit gefüllten weiten Cylinderglase der freiwilligen Verdunstung, so erhält man das Zweifach-Schwefelphenyl in schönen, 1/2 Zoll langen, regelmäfsig ausgebildeten Krystallen; es sind orthorhombische Prismen mit makro- und brachydiagonaler Abstumpfung der Seitenkanten und einem einfachen Doma. Das Zweifach-Schwefelphenyl entsteht auch neben anderen Producten in reichlicher Menge bei Behandlung des Sulfhydrats mit Fünffach-Chlorphosphor. Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure auf bereits gebildetes Zweifach-Schwefelphenyl verschwindet dies fast gänzlich (nur wenig eines wie Nitrobenzol riechenden Oeles bleibt zurück) und die

abgegossene Flüssigkeit zum Syrup eingedampft erstarrt beim Erkalten in grofsen Krystallblättchen, deren wässerige Lösung mit kohlens. Zinkoxyd neutralisirt ein Salz von der Zusammensetzung $ZnO . (C_{14}H_5)S_2O_5 + 6 HO$ liefert. Es ist mithin das Zweifach-Schwefelphenyl bei der beschriebenen Behandlung zu phenylschwefliger Säure oxydirt worden. — Das *Aethylsulfonchlorid* $(C_4H_4)[S_2O_4], Cl$ (1), welches man durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf äthylschwefels. Natron, als ein durch Wasser sehr wenig zersetzbares, farbloses, bei ungefähr 160^0 siedendes, stechend, nach Senföl riechendes Liquidum erhält, verwandelt sich analog dem Sulfophenylchlorür durch nascirenden Wasserstoff in Aethylmercaptan. — Vogt hat auch das Verhalten des Chlorids der Essigschwefelsäure gegen Wasserstoff geprüft und dabei Thiacetsäure $(C_2H_3)[C_2O_2]S, HS$ erhalten.

Von dem Nitrobenzol sich Ableitendes.

Leitet man, nach G. Jumel (2), mit Nitrobenzoldampf beladenes Wasserstoffgas über erhitzten Platinschwamm, so bilden sich zuerst weifse Dämpfe, dann verdichtet sich in der Vorlage ein braungelbes Oel, auf welches dichte gelbe Dämpfe und zuletzt ein schwarzes zähflüssiges Oel folgen. Das zuerst verdichtete gelbliche Oel färbt sich mit unterchlorigs. Kalk nach und nach dunkelblau und der gebildete blaue Körper verhält sich wie Lackmus, sofern er durch Säuren geröthet und durch Alkalien wieder blau wird. Vermischt man das gelbliche Oel zuerst mit etwas Essigsäure und dann mit unterchlorigs. Kalk, so tritt eine schmutzig-violettrothe Färbung auf. Das gelbliche Oel ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und ohne Wirkung auf Lackmus; das blaue Oel ist löslich in Wasser und in Alkohol. Damit gefärbtes

(1) Kolbe (Ann. Ch. Pharm. CXIX, 152) bemerkt, dafs das Aethylsulfonchlorid dem von Ihm, durch Erhitzen von isäthions. Natron mit Fünffach-Chlorphosphor, dargestellten Chloräthylsulfonchlorid (vgl. Jahresber. f. 1859, 451) sehr ähnlich sei. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 47.

Von dem Nitrobenzol sich Ableitendes.

Zeug verliert beim Waschen die Farbe. Der oben erwähnte schwarze zähflüssige Körper ist lediglich ein bei etwa 400° gebildetes Zersetzungsproduct des Nitrobenzols durch Wärme, sofern nach einiger Zeit der mit Kohle sich bedeckende Platinschwamm unwirksam wird.

L. Carius (1) hat Mittheilungen über eine neue Reihe organischer Sulfaminsäuren gemacht. Mischt man neutrales schwefligs. Ammoniak mit Nitrobenzol oder seinen Homologen, im Verhältniſs von 3 Mol. zu 1 Mol. in verdünntem Alkohol gelöst, und kocht die Lösung im Wasserbade, so daſs der abdestillirende Alkohol zurückflieſst, 6 bis 8 Stunden lang, so erleiden die Nitrokörper eine ähnliche Reduction, wie das Nitronaphtalin bei der von Piria aufgefundenen Bildung der Thionaphtamsäure und Naphtionsäure. Es entsteht dabei aber nicht die der letzteren vergleichbare Sulfanilsäure, sondern das Ammoniumsalz einer neuen eigenthümlichen zweibasischen Säure, der *Disulfanilsäure*, nach der Gleichung :

$$C_{12}H_5(NO_4) + 3\left(\begin{matrix}S_2O_4\\(NH_4)_2\end{matrix}\Big\}O_4\right) = \begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\C_{12}H_5\\(NH_4)_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O_2\\O_2\\N\end{matrix}\right. + \begin{matrix}S_2O_4\\(NH_4)_2\end{matrix}\Big\}O_4 + H_2O_2 + 2(NH_3).$$

Beim Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt zuerst schwefels. Ammoniak und später blätterige Krystalle des neuen Ammoniaksalzes, welches sich nur schwer reinigen läſst, weſshalb man es durch Behandlung mit Barytwasser in das Baryumsalz $\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\C_{12}H_5\\Ba_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O_2\\O_2\\N\end{matrix}\right.$ verwandelt, welches leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol ist und in farblosen Säulchen krystallisirt. Es läſst sich, wie auch die übrigen Salze, in neutraler oder alkalischer wässeriger Lösung ohne Zersetzung kochen, versucht man aber die Disulfanilsäure abzuscheiden, so zerfällt diese vollkommen,

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 632; N. Jahrb. Pharm. XVI, 371.

unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser, nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \\ N \end{matrix} + 2(H_2O_2) = 2\left(\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\Big\{ O_4\right) + \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Schwefligs. Ammoniak wirkt auf Nitrotoluol und auf Nitrocumol in derselben Weise, wie auf das Nitrobenzol; die Barymsalze der neuen Säuren sind : $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ C_{14}H_7 \\ Ba_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \\ N \end{matrix}$ und $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ C_{18}H_{11} \\ Ba_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \\ N \end{matrix}$. Die *Disulfuryltoluyl-* und die *Disulfurylcumenylsäure* wie ihre Salze verhalten sich der entsprechenden Phenylverbindung analog; die freien Säuren werden ebenfalls bei ihrer Abscheidung rasch unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Schwefelsäurehydrat und Toluylamin und Cumenylamin zerlegt.

Pikrinsäure.

C. Lea (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Beobachtungen (2), weitere Beiträge zum chemischen Verhalten der Pikrinsäure geliefert. Als zweckmäfsigste Reinigungsmethode der Pikrinsäure empfiehlt Er, die rohe Säure mit (nicht überschüssigem) kohlens. Natron zu sättigen und in die heifs filtrirte Lösung einige Krystalle von kohlens. Natron zu legen, wo dann das pikrins. Natron fast so vollständig als das Kalisalz herauskrystallisirt. Aus der Mutterlauge läfst sich durch Zusatz von etwas kohlens. Kali noch etwas Pikrinsäure gewinnen. Zur Zersetzung des pikrins. Alkali's ist Schwefelsäure in mäfsigem Ueberschufs der Salzsäure vorzuziehen; die ausgeschiedene Säure wird aus Alkohol umkrystallisirt. Aus einer heifsen Lösung

(1) Sill. Am. J. [2] XXXII, 180; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 186. — (2) Jahresber. f. 1858, 414.

Pikrinsäure. von Pikrinsäure in schwefels. oder salpeters. Kali krystallisirt beim Erkalten stets mehr oder weniger pikrins. Kali. Pikrinsäure ist in concentrirter Schwefelsäure etwas löslich; vermischt man die Lösung mit 2 bis 3 Vol. Wasser, so setzt sich die Säure beim Erkalten in quadratischen Blättchen ab, welche dem rhombischen System angehören. Vermischt man eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Pikrinsäure mit 2 bis 4 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 1 Vol. Wasser), so bleibt die Lösung ganz oder fast farblos, ohne Abscheidung von Säure; bei $^1/_2$ oder $^1/_3$ Vol. Schwefelsäure wird fast alle Säure ausgefällt. Wasser, welches $^1/_{10000}$ Pikrinsäure enthält, ist deutlich gelb gefärbt; bei $^1/_{800000}$ Säure ist die Farbe noch in zolldicker Schichte bemerkbar, in gröfseren Massen auch bei weit stärkerer Verdünnung. Als Erkennungsmittel der Pikrinsäure benutzt Lea schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak, Schwefelkalium mit überschüssigem Alkali und Cyankalium mit Ammoniak; ersteres giebt einen grünlichen Niederschlag, letztere färben sich beim Erhitzen mit wässeriger Säure roth oder bei gröfserer Verdünnung gelb. — Lea (1) hat ferner eine Anzahl von Verbindungen von pikrins. Salzen mit Ammoniak untersucht, deren Existenz schon früher von Ihm angedeutet wurde. Sie entstehen durch Fällung der ammoniakalischen Auflösung eines Metallsalzes mit pikrins. Alkali als meist gelbliche Niederschläge, welche durch Waschen mit Wasser unter Rücklassung des Metalloxyds zersetzt werden. Die Silber-, Kupfer- und Kobaltverbindung sind nach der Formel $2 NH_3 + C_{12}H_2MX_3O_2$ zusammengesetzt; die Zink- und Cadmiumverbindung entsprechen der Formel $3 NH_3 + 2 (C_{12}H_2MX_3O_2)$. Das Chromoxyd-, Eisen- und Manganoxydulsalz wurden nicht rein erhalten.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 78; Chem. News III, 195, 208; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 451; Rép. chim. pure III, 288.

Erhitzt man, nach einer vorläufigen Mittheilung von Z. Roussin (1), in einem geräumigen Kolben 15 Th. Salzsäure, 1 Th. Pikrinsäure und 5 Th. granulirtes Zinn, so verschwindet die Pikrinsäure unter lebhafter Einwirkung und die farblose oder auch schwach braune Flüssigkeit setzt beim Erkalten eine Menge perlmutterglänzender Krystalle ab. Sie werden durch Pressen, Lösen in wenig Wasser, Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats im leeren Raum rein erhalten. Roussin hält die Krystalle für das salzs. Salz einer neuen organischen Base. Löst man 0,05 Grm. derselben in 1 Liter lufthaltigem Wasser, so erzeugt sich sogleich eine intensiv blauviolett gefärbte Lösung. Mit Salpetersäure, Eisenchlorid und zweifach-chroms. Kali tritt die Färbung noch intensiver auf.

Pikraminsäure.

C. Lea (2) hebt bezüglich einer Angabe von A. Girard (3) über die Bildung der Pikraminsäure hervor, daſs weder Pikrinsäure noch ein pikrins. Alkali durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff allein in Pikrinsäure umgewandelt werden könne, daſs aber bei Zusatz eines Alkalis die Reduction sogleich eintrete. Er empfiehlt zur Darstellung der Pikraminsäure, eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Schwefelammonium zu verdampfen, den Rückstand mit kochendem Wasser zu erschöpfen und das Filtrat mit Essigsäure zu versetzen. Man erhalte so etwa 63 pC. der angewendeten Säure an Pikraminsäure. Durch Behandlung mit Salpetersäure läſst sich nach Lea's Versuchen die Pikraminsäure nicht wieder rückwärts in Pikrinsäure verwandeln.

Sycocerylverbindungen.

Warren de la Rue und Hugo Müller (4) haben ausführlichere Mittheilungen über die schon im vorigen

(1) Bull. soc. chim. 1861, 60; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 388. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXI, 188; XXXII, 210; Chem. News IV, 193; J. pr. Chem. LXXXVI, 319. — (3) Jahresber. f. 1855, 584. — (4) Phil. Trans. 1860, 43; Chem. Soc. Qu. J. XV, 62; Chem. Centr. 1862, 705.

Sycocerylverbindungen.

Jahresberichte S. 416 erwähnten Sycocerylverbindungen gemacht. Beim Behandeln des Harzes von *Ficus rubiginosa* (1) mit kaltem Alkohol löst sich der gröfste Theil desselben, das amorphe *Sycoretin* auf. Die alkoholische Lösung desselben ist neutral und giebt mit alkoholischen Lösungen von essigs.- Bleioxyd oder -Kupferoxyd kaum einen Niederschlag. Das durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser entfärbte Harz in hinreichend Alkohol gelöst, schied in der Kälte nach einiger Zeit eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ab, deren letzte Spuren durch Versetzen der weingeistigen Lösung mit etwas Wasser, gleichzeitig mit wenig Sycoretin entfernt wurden. Aus der klaren Lösung fällte nun Wasser das beim Erwärmen zusammenbackende gereinigte Sycoretin. Dasselbe ist beinahe weifs, sehr spröde, schmilzt in siedendem Wasser zu einer auf demselben schwimmenden dicken Flüssigkeit und wird beim Pulvern sehr electrisch. In Wasser, verdünnten Säuren, Alkalilaugen und Ammoniak ist es unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Terpentinöl löst es sich leicht. Das Sycoretin ist kein Glycosid. Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure scheint sich nur eine eigenthümliche Nitroverbindung und etwas Oxalsäure zu bilden; Pikrinsäure entstand nicht. Der Nitrokörper hat schwach saure

(1) Das Harz der *Ficus rub.* aus New South Wales bildet dem Euphorbiagummi ähnliche unregelmäfsige Stücke von gelber, rother bis fast weifser Farbe; es ist spröde, bei gröfseren Stücken im Inneren weich, undurchsichtig, auf dem Bruche matt- und wachsglänzend. Bei etwa 30° wird es wie Guttapercha weich und plastisch. Es ist geruchlos, beim Erhitzen riecht es wachsähnlich, beim Kauen nimmt es einen characteristischen Geschmack an. In Wasser ist das Harz vollkommen unlöslich, warmer Alkohol, Aether, Terpentinöl u. s. w. lösen es leicht, Alkalilaugen greifen es selbst in der Wärme nicht an. In 100 Th. besteht das Harz aus 73 pC. in kaltem Alkohol leicht löslicher Substanz (Sycoretin), 14 pC. eines weifsen, in heifsem Alkohol löslichen Körpers (essigs. Sycoceryl) und 13 pC. Caoutschouc, Rindenstückchen, Sand u. s. w.

Sycoceryl-verbindungen.

Eigenschaften und löst sich leicht mit dunkelgelblichbrauner Farbe in Kali und in Ammoniak, wie auch in kohlens. Kali (ohne Kohlensäureentwickelung). Die Kaliverbindung schmilzt und verpufft auf dem Platinblech. Für sich erhitzt schmilzt das Sycoretin bei 300°, einige Grade höher schäumt es, giebt Wasser ab und entwickelt dabei den Geruch, wie ihn das ursprüngliche Harz beim Erhitzen zeigt; noch höher erhitzt wird es vollständig zersetzt. Bei der trockenen Destillation liefert es eine dem Gummi elasticum ähnlich riechende, viel Essigsäure haltende Flüssigkeit, welche nach der Behandlung mit kohlens. Natron dicke, ölige, braune Flüssigkeiten abscheidet. — Aus dem in kaltem Alkohol unlöslichen Theil des ursprünglichen Harzes läfst sich nun das reine *essigs. Sycoceryl*, $C_{40}H_{32}O_4$, gewinnen. Man zieht denselben mit siedendem Alkohol aus, krystallisirt die sich beim Abkühlen abscheidende weifse Masse aus viel siedendem Alkohol um, wobei man (zur Entfernung einer sich abscheidenden flockigen Masse) jedesmal denselben nur bis auf 40° abkühlen läfst und die abgeschiedenen Krystalle dann rasch abseiht, behandelt dieselben bei 30° mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Aether, wobei eine andere fremde Substanz zurückbleibt (1), und krystallisirt endlich aus Alkohol, Aether oder Chloroform um. Das essigs. Sycoceryl krystallisirt aus Aether in flachen Prismen, die gewöhnlich als sechsseitige Tafeln erscheinen; aus Alkohol erhält man es in dem Cholesterin ähnlichen dünnen Schuppen. Es ist spröde, wird beim Pulvern stark electrisch, schmilzt bei 118-120° und erstarrt erst unter 80° zu einer Anfangs durchscheinenden, bald trübe und krystallinisch werdenden Masse. Das Destillat, Anfangs flüssig, erstarrt krystallinisch; bei zu stark gesteigerter Hitze riecht es ranzig und nach

(1) Diese ist krystallinisch, neutral und ergab 75,56 pC. Kohlenstoff und 12,30 pC. Wasserstoff.

Sycoceryl-verbindungen.

Essigsäure. Heifser Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Terpentinöl und concentrirte Essigsäure lösen das essigs. Sycoceryl leicht auf; die alkoholische Lösung ist neutral und giebt mit der alkoholischen Lösung von essigs.-Bleioxyd oder -Kupferoxyd keine Niederschläge. Schwefelsäure löst es zu einem allmälig braun werdenden Liquidum, aus welchem Wasser eine harte, noch unter 100⁰ schmelzende, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol lösliche Substanz abscheidet. Mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, bildet das essigs. Sycoceryl eine gelbe harzige Verbindung; rauchende Salpetersäure löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung einer durch Wasser abscheidbaren amorphen gelben Nitroverbindung. Chlor, Brom und Jod wirken heftig auf den Aether ein, unter Bildung harzartiger Producte; bringt man zu einer warmen alkoholischen Lösung des Aethers eine alkoholische Lösung von Brom oder Jod, so erhält man eine Brom- oder Jodverbindung, erstere in gelben, letztere in farblosen Krystallen. Kalilauge wirkt auf den Aether selbst in der Siedhitze nicht ein, schmelzendes Kalihydrat zersetzt ihn unter Wasserstoffentwickelung. — Bei der Behandlung des essigs. Sycoceryls mit einer Lösung von Natrium in Alkohol spaltet sich ersteres in Essigsäure und *Sycocerylalkohol;* es löst sich ohne Gasentwickelung; beim Abkühlen bleibt das Gemisch flüssig, setzt aber beim Verdünnen mit Wasser in feinen weifsen Flocken den Alkohol ab, welcher aus Weingeist in wawellitähnlich angeordneten, sehr dünnen, dem Caffeïn ähnlichen Krystallen erhalten wird. Der Sycocerylalkohol ist in Wasser, den fixen Alkalien und Ammoniak unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Naphta. Bei etwa 90⁰ schmilzt er und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei stärkerem Erhitzen destillirt er zum Theil unzersetzt. Kalium wie schmelzendes Kalihydrat zersetzen den Alkohol, im letzteren Falle konnte die Bildung einer Säure nicht nachgewiesen werden. Aus

Sycocerylverbindungen.

der braunen Lösung des Alkohols in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser eine in Alkohol schwer lösliche klebrige Substanz; die Bildung einer gepaarten Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Chlor, Brom und Jod wirken leicht auf den Alkohol ein, bei Anwendung alkoholischer Lösung erhält man krystallinische Verbindungen; die Jodverbindung ist gelb. Bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf den Alkohol (bei 60° tritt die Reaction ein) scheint ein Chlorid zu entstehen, welches jedoch nicht von dem gleichzeitig entstehenden phosphors. Sycoceryl getrennt werden konnte. — Der Alkohol löst sich leicht in Chlorbenzoyl und wenn bei dem Erwärmen die Entwickelung von Salzsäure aufgehört, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche nach der Behandlung mit doppelt-kohlens. Kali, Waschen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol das *benzoës. Sycoceryl* zurückläfst, welches aus der siedenden ätherischen Lösung beim Erkalten in kleinen Krystallen erhalten wird; in absolutem Alkohol löst es sich nur spurenweise und die siedend gesättigte Lösung liefert beim Erkalten kleine sphärische Aggregate mikroscopischer prismatischer Krystalle. In Benzol und in Chloroform löst es sich in allen Verhältnissen und krystallisirt daraus prismatisch. — Der Sycocerylalkohol löst sich in Chloracetyl nur beim Erwärmen unter Abgabe von viel Salzsäure. Nach dem Behandeln der Flüssigkeit mit Wasser wurde ein krystallinischer Körper erhalten, welcher mit dem ursprünglichen essigs. Sycoceryl identisch war. — Bei sechsstündiger Einwirkung von kochender verdünnter Salpetersäure wurde der Alkohol dunkelgelb und harzähnlich und die mit Wasser gewaschene und getrocknete Substanz in heifsem Alkohol gelöst, lieferte Krystalle der *Sycocerylsäure*, die von einer gleichzeitig entstehenden Nitrosäure nicht zu trennen war und deren Lösung in Alkalien von essigs. Bleioxyd gefällt wurde. Beim Kochen des Alkohols mit mäfsig concentrirter Chromsäurelösung entstand die Säure nicht; einmal wurde ein

aus Alkohol in dünnen Prismen krystallisirender Körper erhalten, welcher das Aldehyd des Alkohols sein könnte.

Benzyl-Aethyl-Aceton.

Wenn man, nach Versuchen von W. Kalle (1), in mit seinem dreifachen Volum Aether gemischtes Chlorbenzoyl, welches sich in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben befindet, nach und nach in kleinen Portionen ätherhaltendes Zinkäthyl eintröpfelt, wobei man jedesmal mit dem neuen Zusatz so lange wartet, bis die ziemlich heftige (durch Eintauchen des Gefäfses in Eiswasser zu mindernde) Reaction erfolgt ist, so erhält man nach beendigter Reaction (d. h. wenn der Geruch nach Chlorbenzoyl ganz verschwunden), nach dem Austreiben des Aethers einen braunen dickflüssigen Rückstand, der auf Wasserzusatz ein obenaufschwimmendes angenehm riechendes Oel abscheidet. Dasselbe besteht gröfstentheils aus *Benzyl-Aethyl-Aceton*, welches man durch anhaltendes Kochen des Productes mit concentrirter Kalilauge, Abdestilliren des unzersetzt gebliebenen Oeles und Rectificiren desselben, nach vorherigem Trocknen über Chlorcalcium, rein erhält. Das Benzyl-Aethyl-Aceton $C_{18}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$, ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm riechendes Liquidum, welches bei 210° siedet. Es vereinigt sich nicht mit saurem schwefligs. Natron (2). — Die Einwirkung des Zinkäthyls auf Chlorsuccinyl ist noch heftiger als die auf das Chlorbenzoyl; Kalle erhielt dabei ein chlorhaltiges unangenehm riechendes, sehr flüchtiges Oel, welches indessen nicht von dem beigemischten Aether befreit werden konnte.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 165; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 454; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 126; Rép. chim. pure IV, 141. — (2) Das homologe, früher von C. Friedel (vgl. Compt. rend. XLV, 1013) erhaltene Methylbenzoyl zeigte dieselbe Eigenthümlichkeit.

Naphtylverbindungen.

Roussin (1) empfiehlt zur Darstellung des Nitronaphtalins 1000 Grm. rohes Naphtalin in einem Kolben von 8 Litern Capacität mit 6 Kilogrm. roher Salpetersäure im Wasserbade unter bisweiligem Umschütteln zu erhitzen. Die Einwirkung ist beendigt, sobald das oben aufschwimmende geschmolzene Naphtalin zu Boden sinkt. Man gießt die Säure ab, entzieht dem erstarrten Product durch Waschen mit Wasser die anhängende Säure, schmilzt es schließlich und preßt es zur Abscheidung einer rothen öligen Substanz aus. Das geschmolzene Nitronaphtalin läßt sich dann so leicht wie Wasser filtriren. — Aus der sauren Lauge, die noch viel unzersetzte Salpetersäure enthält, krystallisirt beim Erkalten gewöhnlich Binitronaphtalin. — Zur Darstellung von salzs. Naphtylamin empfiehlt Roussin, 1 Th. Nitronaphtalin und 6 Th. roher Salzsäure in einem Kolben mit so viel gekörntem Zinn zu versetzen, daß dieses bis an die Oberfläche der Mischung reicht (der Kolben darf nur zur Hälfte angefüllt sein). Bei dem Erhitzen im Wasserbade tritt die Reaction schnell ein; das Nitronaphtalin verschwindet, die Flüssigkeit klärt sich und nimmt eine braune Farbe an. Sie wird dann in eine Mischung von 2 Th. roher Salzsäure und 1 Th. Wasser gegossen und liefert so nach kurzer Zeit einen Kuchen von salzs. Naphtylamin, das durch Auspressen von der Mutterlauge zu befreien ist. Das getrocknete Salz wird in kochendem Wasser gelöst, die Lösung zur Fällung eines Zinngehaltes mit Schwefelnatrium (?) versetzt und dann durch ein benetztes Filter von dem ausgeschiedenen Theer und dem Schwefelzinn getrennt. Das reinere salzs. Salz, das nach dem Erkalten krystallisirt, wird ausgepreßt und bei + 100° getrocknet. Durch Sublimiren kann es

(1) Compt. rend. LII, 796; Instit. 1861, 151; Rép. chim. pure III, 289; Zeitschr. Chem. Pharm. IV, 298 (Erlenmeyer bemerkt, daß bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. die ölige Schicht nicht zu Boden sinkt); Dingl. pol. J. CLX, 221; J. pharm. [3] XL, 118.

Naphtylverbindungen.

als blendend weifse lockere Substanz von vollkommener Reinheit erhalten werden. — Die letzten Mutterlaugen des salzs. Salzes sind entweder zur Abscheidung des Naphtylamins oder zur Gewinnung von Farbstoffen (s. techn. Chem.) verwendbar.

Dinitronaphtalin erhält man nach Troost (1) am leichtesten rein, indem man zuerst Nitronaphtalin (durch Eintragen von Naphtalin in eine erkältete Mischung gewöhnlicher und rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,43), unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung und Gasentwickelung während der Einwirkung) darstellt und dieses unter sorgfältiger Abkühlung allmälig in concentrirteste Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) bringt. Es zerfällt darin wie Aetzkalk in Wasser und verwandelt sich in eine Krystallmasse, die, wenn die Entwickelung rother Dämpfe vermieden wurde, aus reinem Binitronaphtalin besteht. — Roussin (2) trägt zu demselben Zweck 1 Th. Naphtalin in kleinen Portionen allmälig und unter beständigem Umrühren in 3 bis 4 Th. Salpetersäuremonohydrat (oder in eine Mischung von gewöhnlicher Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure). Die Temperatur darf sich dabei nicht so weit erhöhen, dafs rothe Dämpfe entwickelt werden. Das Ganze erstarrt beim Erkalten zum Krystallbrei, den man abtropfen läfst, abwascht und trocknet.

Erhitzt man, nach Dusart (3), in einer tubulirten Retorte einen Theil Nitronaphtalin, das mit einem Theil Kalihydrat (in wenig Wasser gelöst) und zwei Theilen Kalkhydrat zur pulverigen Masse gemengt worden, 10 bis 12 Stunden lang im Oelbade auf etwa 140°, während durch den Tubulus der Retorte ein langsamer Luftstrom eingeleitet wird, so färbt sich die Mischung allmälig dunkel und das Nitro-

(1) Instit. 1861, 237; Bull. soc. chim. 1861, 74; Polytechn. Centr. 1861, 1596; Chem. Centr. 1861, 989. — (2) Compt. rend. LII, 967; Dingl. pol. J. CLX, 448. — (3) Compt. rend. LII, 1183; Rép. chim. pure III, 315; Chem. Centr. 1861, 815 (kurze Notiz).

Naphtylverbindungen.

naphtalin geht fast völlig in eine Säure, die Nitroxynaphtalinsäure über. (Natron kann hierbei das Kali nicht ersetzen, auch gelingt die Umwandlung nicht ohne Zutritt von Sauerstoff und bei Abwesenheit von Kalk.) Wasser nimmt aus der erkalteten Mischung ein rothgelbes Kalisalz auf, aus dessen Lösung die Nitroxynaphtalinsäure beim Zusatz von überschüssiger Säure gefällt und durch Waschen mit wenig Wasser fast völlig rein erhalten wird. Diese Säure bildet, aus Essigsäure krystallisirt, goldgelbe Nadeln; sie ist geruchlos, ihr Staub reizt jedoch zum Niesen; ihr Geschmack ist anfangs erfrischend, dann bitter. Gegen 100° schmilzt sie; flüchtig ist sie nicht. Sie löst sich in Wasser, Holzgeist, Alkohol und Essigsäure; ihr intensives Färbevermögen macht sie nach Dusart zur Anwendung in der Färberei geeignet. Sie ist eine schwache Säure; ihre Alkalisalze sind intensiv rothgelb gefärbt, krystallisirbar und sehr löslich; die verschieden gefärbten Salze der schweren Metalle sind unlöslich. Von Salpetersäure wird die Nitroxynaphtalinsäure heftig angegriffen, wobei Oxalsäure und ein rothes Harz entsteht, das zuletzt in Phtalsäure übergeht. Mit saurem schwefligs. Natron bildet sie eine in farblosen Nadeln krystallisirende (nicht untersuchte) Verbindung. Aus der Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten Säure und der Zusammensetzung des Kupfer-, Blei- und Barytsalzes leitet Dusart für die freie Säure die Formel $C_{20}H_7(NO_4)O, HO$ ab; ihre Salze entsprechen der Formel $C_{20}H_7(NO_4)O, RO$. — Durch Reductionsmittel geht diese Nitroxynaphtalinsäure in Oxynaphtylamin über, eine schwache und leicht zersetzbare Base, die sich im freien Zustande sogleich färbt (bei Gegenwart von freiem Alkali wird sie schwarzgrün) und deren zum Theil krystallisirbare Salze sich ebenfalls schnell färben. Mit überschüssigem Kali erhitzt wird sie unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt; aus der gebildeten schwarzgrünen Lösung fällen Säuren einen violettrothen Körper. Die salpetrigs. Salze der Alkalien geben mit dem neutralen

salzs. Salz eine reichliche Entwickelung von Stickgas, während sich farblose, nicht weiter untersuchte Krystalle abscheiden. Dusart fand für das salzs. Salz die Formel $C_{20}H_{10}NO_2$, HCl. Die freie Base, deren Aequivalent durch die Analyse des schwierig rein zu erhaltenden Platindoppelsalzes controlirt wurde, ist hiernach $C_{20}H_{10}NO_2$. Dusart betrachtet sie als das Amid der Oxynaphtalinsäure.

Acetylen.

V. Sawitsch (1) hat, wie schon im Jahresbericht f. 1860, 431 angedeutet ist, aus dem einfach-gebromten Aethylen, C_4H_3Br, Acetylen dargestellt. Behandelt man Bromäthylen, $C_4H_4Br_2$, mit alkoholischer Kalilauge, so verwandelt sich ein Theil des hierbei gebildeten einfach-gebromten Aethylens nach der Gleichung $C_4H_3Br - HBr = C_4H_2$ in Acetylen. Es bildet sich auch bei einstündigem Erhitzen von einfach-gebromtem Aethylen mit der Natriumverbindung des Amylalkohols, $C_{10}H_{11}NaO_2$, in einem verschlossenen Glaskolben auf 100°. Der Inhalt des Kolbens wird unter Bildung von Amylalkohol und Bromnatrium flüssig und beim Oeffnen nach guter Abkühlung entweicht ein Gas (über 4 Liter aus 45 Grm. der Bromverbindung), welches in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür einen rothen Niederschlag giebt. Das aus diesem Niederschlag durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene Gas ist Acetylen, C_4H_2, welches sich nach der Gleichung $C_4H_3Br + C_{10}H_{11}NaO_2 = C_4H_2 + NaBr + C_{10}H_{12}O_2$ bildet.

M. Miasnikoff (2) hat das Acetylen ebenfalls dargestellt. Leitet man die Dämpfe von rohem einfach-gebromtem Aethylen (Bromvinyl) in eine abgekühlte ammo-

(1) Compt. rend. LII, 157; Instit. 1861, 49; Rép. chim. pure III, 98; Bull. soc. chim. 1861, 7; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 184; J. pr. Chem. LXXXIII, 250; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 142; Chem. Centr. 1861, 250. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 12; Rép. chim. pure III, 254; Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 330; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 189; Chem. Centr. 1861, 749; J. pr. Chem. LXXXIV, 244.

niakalische Lösung von salpeters. Silber, so setzt sich ein gelbes, bald grau werdendes Pulver ab, während ein ölartiger Körper unter der wässerigen Flüssigkeit sich ansammelt. Letzterer ist einfach-gebromtes Aethylen, welches in einer Silberlösung erst dann wieder einen Niederschlag erzeugt, wenn seine Dämpfe vorher durch heifse alkoholische Kalilauge geleitet werden (1). Die entsprechende Chlorverbindung C_4H_3Cl verhält sich ganz gleich. Der graue Niederschlag verpufft in der Wärme, oder durch Stofs, oder in Berührung mit Chlorgas oder salzs. Gas. Mit wässeriger Salzsäure entwickelt er Acetylen, C_4H_2, welches mit Silberlösung wieder die explosive Verbindung giebt und mit Chlor gemengt unter Abscheidung von Kohle detonirt. Die Silberverbindung hat die Formel $C_4H_2Ag_2$; mit concentrirter Salpetersäure liefert sie einen krystallisirbaren Körper.

Methylenitan.

A. Butlerow (2) hat aus Dioxymethylen, $C_4H_4O_4$ (3), durch Einwirkung starker Basen eine zuckerartige Substanz erhalten, welche einige Aehnlichkeit mit Mannitan hat und defshalb *Methylenitan* genannt wurde. Das Dioxymethylen ist in verdünnten Alkalien, in Baryt- und Kalkwasser namentlich beim Erwärmen leicht und unter Zersetzung löslich. Beim Kochen mit überschüssigem Baryt- oder Kalkwasser wird die Lösung dunkelgelb, indem der Geruch nach gebranntem Zucker auftritt. Versetzt man die siedende Lösung nach und nach mit Kalkwasser bis zu dem Punkt, wo die Färbung auftritt, so bleibt die Flüssigkeit neutral, durch Kohlensäure nicht fällbar und beim Verdampfen im leeren Raum erhält man

(1) Wie Sawitsch zeigte (s. oben), entsteht hierbei Acetylen; Wurtz (Rép. chim. pure III, 255) glaubt demnach, die rohe Bromverbindung enthalte Acetylen beigemengt. — (2) Compt. rend. LIII, 145; Instit. 1861, 260; Bull. soc. chim. 1861, 84; Ann. Ch. Pharm. CXX, 295; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 462; Chem. Centr. 1861, 686; Rép. chim. pure III, 404. — (3) Jahresber. f. 1859, 476; f. 1860, 428.

einen gelblichen Syrup, welchem krystallinischer ameisens. Kalk beigemengt ist. Bei der Behandlung mit wasserfreiem Alkohol bleibt letzterer ungelöst, während die unkrystallisirbare Substanz, das Methylenitan, sich löst. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das Methylenitan als (etwas Kalk enthaltender) amorpher Körper von zuckerartigem Geschmack und schwachem Caramelgeruch. Die Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Alkalien gelb und dann durch Säuren wieder entfärbt; sie reducirt alkalische Kupferlösung fast augenblicklich beim Erwärmen, besitzt kein Rotationsvermögen und scheint mit Hefe nicht in Gährung zu kommen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssiger Buttersäure auf 100° bildet das Methylenitan eine ölartige, nach Käse riechende, bitter schmeckende, in Wasser fast unlösliche Verbindung, welche bei 150° in einem Luftstrome nur theilweise sich verflüchtigt und durch Verseifung mit Barytwasser butters. Baryt liefert. Butlerow berechnet aus seinen Analysen für das Methylenitan vorläufig die Formel $C_{14}H_{14}O_{12}$, wonach seine Bildung aus Dioxymethylen der Gleichung $4\,C_4H_4O_4 = C_{14}H_{14}O_{12} + C_2H_2O_4$ entsprechen würde. Die Buttersäureverbindung könnte dann $C_{14}H_{11}\ (C_8H_7O_2)_3O_{12}$ sein.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von P. Griefs und C. A. Martius (1) haben die von Zeise vor längerer Zeit durch Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol erhaltenen Platinverbindungen (2) die von Ihm aufgestellten Formeln. Die Chlorkaliumverbindung, $C_4H_4Pt_2Cl_2$, KCl, entwickelt auf etwa 200° erhitzt reines Aethylen, welches mit Brom zu Bromäthylen sich verbindet. Die Verbindung $C_4H_4Pt_2Cl_2$ nennen Griefs und Martius Aethylenplatinchlorid; sie bildet mit zweiatomigen Basen zwei Reihen von Verbindungen, welche (unter der An-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 324; Lond. R. Soc. Proc. XI, 509; Compt. rend. LIII, 922; Rép. chim. pure IV, 112; J. pr. Chem. LXXXVI, 427. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem. (4. Aufl.) IV, 701.

nahme das Aethylenplatinchlorid sei das Chlorid eines einatomigen Radicals = $C_4H_4Pt_2Cl$, Cl) sich mit gewissen Verbindungen des Platinchlorürs mit Basen vergleichen lassen, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

Erste Reihe :		*Zweite Reihe :*	
Platinchlorürverbindungen	Aethylenplatinchloridverbindungen	Platinchlorürverbindungen	Aethylenplatinchloridverbindungen
$PtCl$	$(C_4H_4Pt_2Cl)Cl$		
$H_4NCl, PtCl$	$H_4NCl, (C_4H_4Pt_2Cl)Cl$	$\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$	$\left.\begin{matrix}H_3\\(C_4H_4Pt_2Cl)\end{matrix}\right\}NCl$
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl, PtCl$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl, (C_4H_4Pt_2Cl)Cl$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\\C_4H_4Pt_2Cl\end{matrix}\right\}NCl$
$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2, 2\,PtCl$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2, 2\,(C_4H_4Pt_2Cl)Cl$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H\\(C_4H_4Pt_2Cl)\end{matrix}\right\}NCl$
		$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_4\\Pt_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_4\\2\,(C_4H_4Pt_2Cl)\end{matrix}\right\}N_2Cl_2.$

Von den hier aufgeführten Verbindungen des Aethylenplatinchlorids sind die mit Ammoniak und mit Chlorammonium schon von Zeise beschrieben worden. Das in Wasser leicht lösliche Salz, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2, 2\,(C_4H_4Pt_2Cl)Cl$ zerfällt beim Kochen seiner wässerigen Lösung in Aethylen, $2\,C_4H_4$, Salzsäure, $2\,HCl$, Platinchlorür, $2\,PtCl$ und in Aethylendiplatammoniumchlorür, $C_4H_4, H_4, Pt_2, N_2Cl_2$, welches sich in gelben, schwer löslichen Blättchen ausscheidet. Griefs und Martius vermuthen, dafs die Verbindungen des Acetylens mit Kupferchlorür und anderen Metallsalzen sich denen des Aethylenplatinchlorids anreihen.

Da manche der Verbindungen, welche F. Guthrie (1) früher, gelegentlich seiner Untersuchungen über die Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_n, beschrieben, nicht flüchtige unkrystallisirbare Flüssigkeiten sind und ihre Homogenität daher nicht durch die gewöhnlich angewandten Kriterien, constanten Siedepunkt und Krystallform, darzu-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 479; f. 1860, 433 f.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

thun ist, so bediente Er sich jetzt (1) zu dem genannten Zwecke der fractionirten Lösung. Das diesem Verfahren zu Grunde liegende Princip beruht darauf, daſs wenn ein Lösungsmittel einen Körper theilweise aufgelöst hat, und der ganze Körper dieselbe Zusammensetzung zeigt wie jeder der Theile (das Gelöste und das Ungelöste), oder die beiden letzteren dieselbe Zusammensetzung ergeben, der der Untersuchung unterworfene Körper nur aus einem chemischen Individuum besteht, homogen ist. — Dieser Prüfung wurden zwei früher beschriebene Substanzen, das Aethylendisulfochlorid und das Amylendisulfochlorid unterworfen, indem sie mit Weingeist von 85° erwärmt wurden, bis sie zur Hälfte gelöst waren; die weingeistige Lösung wurde dann im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Aus der Untersuchung des gelösten wie ungelösten Theiles ergab sich bei beiden genannten Körpern eine völlige Homogenität der Theile. — Es ist schon früher (2) von Guthrie gezeigt worden, daſs sowohl das Chloräthylendisulfochlorid wie auch das Aethyldisulfid durch Einwirkung von Chlor in Dichloräthylenchlorosulfid oder Trichloräthylsulfid umgewandelt werden; Guthrie hat jetzt mitgetheilt, daſs auch das Aethylendisulfochlorid, wenn man es im Wasserbade einige Stunden lang einem Strome trockenen Chlorgases aussetzt, dasselbe Product liefert, und es verhalten sich somit Verbindungen $C_nH_nS_2Cl$ gegen Chlor wie die Sulfide chlorhaltiger Radicale $C_n\left.\begin{matrix}H_n\\Cl\end{matrix}\right\}S_2$, sofern die Disulfide der Radicale C_nH_{n+1} dieselben Producte entstehen lassen. — Erwärmt man gelinde eine alkoholische Lösung von Aethylendisulfochlorid $C_4H_4S_2Cl$, mit einer gleichen Lösung von Kalihydrat (welches in geringem Ueberschuſs vorhanden sein muſs),

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 128; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 108; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 711; Rép. chim. pure IV, 224. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 434.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

und dampft alsdann die von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirte Lösung ein, so erhält man nach dem Abwaschen des Rückstandes mit Wasser reines *Aethylendisulfoxydhydrat* $C_4H_4S_2O, HO$ (1) als gelbliche, eigenthümlich riechende, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche Flüssigkeit.

Nach Husemann (2) erhält man durch Einwirkung von weingeistigem Bromäthylen auf Natriumsulfocarbonat den Sulfocarbonsäure-Aethylglycoläther (Aethylensulfocarbonat) :

$$\left.\begin{matrix}C_2S_2\\Na_2\end{matrix}\right\}S_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_4\\Br_2\end{matrix}\right\} = 2NaBr + \left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4.$$

Der in Alkohol nur wenig lösliche Aether scheidet sich bei der Reaction als dicke, goldgelbe Flüssigkeit ab. Durch Lösen derselben in Aether oder Aetheralkohol und Verdunstenlassen der Lösung erhält man den Sulfocarbonsäure-Aethylglycoläther in grofsen, durchsichtigen, goldgelben Krystallen, Combinationen eines rhombischen Prismas, eines auf die Flächen desselben aufgesetzten Rhombenoctaëders und eines Makrodomas. Sie riechen unangenehm zwiebelartig, lösen sich träge in Alkohol, besser in Aetheralkohol und Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Chloroform. Die Krystalle schmelzen bei 36°,5, einmal geschmolzen erstarren sie nur schwierig wieder; ihr spec. Gew. wurde zu 1,476 bestimmt. Ammoniak zersetzt sich mit dem Aether zu Rhodanammonium und Glycolmercaptan; beim Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat

(1) Guthrie hält diesen Körper, wie auch das schon früher beschriebene Amylendisulfoxydhydrat $C_{10}H_{10}S_2O, HO$ (vgl. Jahresber. f. 1859, 488) für einen Alkohol. Tröpfelt man die letztere Verbindung in viel überschüssige, kalt gehaltene Schwefelsäure, so bildet sich eine gepaarte Schwefelsäure mit löslichem Barytsalze; es scheint auch, dafs durch Einwirkung von $C_{10}H_{10}S_2Cl$, auf essigs. Kali, essigs. Disulfamylen $C_{10}H_{10}S_2O, C_4H_3O_3$ oder $C_{10}H_{10}S_2C_4H_3O_4$, das Analogon des Essigäthers zu entstehen, dessen Untersuchung sich Guthrie vorbehält. — (2) Göttinger Nachrichten f. 1861, 285.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

entsteht Aethylglycolmercaptan und Kaliumsulfocarbonat; Chlor wirkt heftig unter starker Erhitzung ein, die Krystalle zerfließen dabei und es entsteht eine dunkelrothe, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit.

Erhitzt man Jodmethylen, $C_2H_2J_2$, mit metallischem Kupfer und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so entsteht, nach A. Butlerow (1), neben Kupferjodür ein Gasgemenge, welches neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas verschiedene Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_n enthält. Bei der Behandlung mit Brom verwandeln sich 85 pC. des (von Kohlensäure befreiten) Gasgemenges in ölartige Bromverbindungen, bei deren fractionirter Destillation der größere Theil bei 131 bis 132° übergeht, indem der Siedepunkt zuletzt über 180° steigt. Der bei 131 bis 132° übergehende Antheil besteht aus reinem Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ (spec. Gew. 2,179); der weniger flüchtige Theil ist ein Gemisch von Bromäthylen mit höheren Gliedern der Reihe $C_nH_nBr_2$. Es bildet sich demnach bei der Zersetzung des Jodmethylens, $C_2H_2J_2$, durch Kupfer bei Gegenwart von Wasser kein freies Methylen (dessen Existenz hiernach noch zweifelhafter ist als bisher), sondern es treten zwei oder mehrere Molecule C_2H_2 im Moment des Freiwerdens zu höheren Gliedern der Reihe C_nH_n zusammen.

A. C. W. Lennox (2) hat, außer anderen Bromsubstitutionsproducten des Aethylens, auch den Bromkohlenstoff C_4Br_4 dargestellt. Zweifach-gebromtes Aethylen, $C_4H_2Br_2$ (3), bildet sich, neben secundären Producten, in

(1) Compt. rend. LIII, 247; Bull. soc. chim. 1861, 88; Ann. Ch. Pharm. CXX, 356; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 435; Rép. chim. pure IV, 13. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 257; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 122; Chem. Soc. Qu. J. XV, 205; Chem. News IV, 21; Rép. chim. pure IV, 228; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 714. — (3) Vgl. auch Sawitsch, Jahresber. f. 1860, 430.

verhältnifsmäfsig geringer Menge bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali auf einfach-gebromtes Bromäthylen, C_4H_3Br, Br_2. Es verbindet sich unter Erhitzung direct mit Brom zu zweifach-gebromtem Bromäthylen, $C_4H_2Br_2, Br_2$, einer bei etwa 200° siedenden, dabei theilweise sich zersetzenden Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst und in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Man erhält es nur rein durch Einleiten von trockener Kohlensäure bei etwa 75°. Mit alkoholischer Kalilösung zerfällt es nach der Gleichung : $C_4H_2Br_4 + KHO_2 = C_4HBr_3 + KBr + H_2O_2$ unter Bildung von dreifach-gebromtem Aethylen, C_4HBr_3, welches auf Zusatz von Wasser als ölartige, bei 130° unzersetzt siedende Flüssigkeit ausgefällt wird. Es verwandelt sich, auch beim Verdunsten seiner Lösung in Alkohol oder Aether, ähnlich den anderen substituirten Formen des Aethylens in einen isomeren krystallinischen Körper. Fängt man die Dämpfe des dreifach-gebromten Aethylens in einer Brom enthaltenden Vorlage, so bildet sich unter Wärmeentwickelung dreifach-gebromtes Bromäthylen als gelbrothes, in der Kälte erstarrendes, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches indessen nicht ganz rein zu erhalten ist. Seine Zusammensetzung, C_4HBr_3, Br_2, ergiebt sich aus der mit Leichtigkeit vor sich gehenden Umwandlung in vierfach-gebromtes Aethylen (Bromkohlenstoff), C_4Br_4, durch alkoholische Kalilösung, entsprechend der Gleichung $C_4HBr_5 + KHO_2 = C_4Br_4 + KBr + H_2O_2$. Durch Wasser wird die letztere Verbindung als Oel ausgefällt, welches beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Alkohol oder Aether in prachtvollen Blättchen von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack anschiefst. Sie ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 50°, sublimirt dann und wird von Mineralsäuren nicht zersetzt. Sie ist demnach identisch mit dem von Löwig aus Brom und Alkohol oder Aether erhaltenen Bromkohlenstoff.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

Cyanäthylen. M. Simpson (1) giebt, im Anschluſs an seine frühere Mittheilung (2) über Cyanäthylen, von diesem in reinerem Zustande dargestellten Körper die nachstehenden Eigenschaften an : Unter 37° ist es fest, krystallinisch, über 37° ein flüssiges hellbraunes Oel von 1,023 spec. Gew. bei 45° und unangenehm scharfem Geschmack. Es reagirt neutral, wird von Kalium unter Bildung von Cyankalium zersetzt und in wässeriger Lösung von salpeters. Silber nicht gefällt. Mit Salpetersäure oder Salzsäure erhitzt liefert es Bernsteinsäure, neben einem Ammoniaksalz. Zerreibt man 3 Aeq. salpeters. Silber mit 1 Aeq. Cyanäthylen mit viel Aether und löst nach dem Abgieſsen des Aethers den Rückstand in siedendem Alkohol, so erstarrt das Filtrat zu perlmutterglänzenden Blättchen von der Formel $C_4H_4, Cy_2 + 4 (AgO, NO_5)$. Die Krystalle sind löslich in Wasser und in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Sie schmelzen beim Erhitzen und explodiren wie Schieſspulver; die Explosion erfolgt nicht durch Stoſs. Simpson erwähnt, nach einem etwas abgeänderten Verfahren aus dem Cyanäthylen nahezu $^1/_3$ seines Gewichts an reiner Bernsteinsäure erhalten zu haben.

Glycole. Ausgehend von der (von Wurtz schon früher für Alkohole mit gleichviel Kohlenstoffatomen angestellten) Betrachtung, daſs das Zutreten oder Wegtreten von 1 At. Sauerstoff (O_2) zu irgend einer Verbindung die Atomigkeit derselben um eine Einheit vermehre oder vermindere, hat A. Lourenço (3) mit Erfolg den Versuch angestellt, das Glycerin in Propylenglycol und das Aethylenglycol in Aethylalkohol umzuwandeln, und zwar durch Einwir-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 190; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 153; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 637; Phil. Mag. [4] XXIII, 326; Ann. ch. phys. [3] LXIV, 487; Rép. chim. pure IV, 180. — (2) Jahresber. f. 1860, 432. — (3) Compt. rend. LII, 1043; Rép. chim. pure III, 337; Ann. Ch. Pharm. CXX, 89; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 364; J. pr. Chem. LXXXV, 502; Phil. Mag. [4] XXII, 135.

Glycole.

kung von Natriumamalgam auf einfach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther, $C_6H_7ClO_4$, und auf einfach-chlorwasserstoffs. Aethylenglycoläther, $C_4H_5ClO_2$, bei Gegenwart von Wasser. Läſst man eine Mischung von einfach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther und dem gleichen Volum Wasser mit überschüssigem Natriumamalgam mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, vermischt dann mit starkem Alkohol und destillirt die vom Chlornatrium abfiltrirte und mit Essigsäure neutralisirte Lösung, so geht anfangs Alkohol und Wasser und dann zwischen 180 und 190° Propylenglycol, $C_6H_8O_4$, über. Zweifach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther ist für diese Umwandlung weniger geeignet, theils wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser, theils weil das sich bildende Alkali Epichlorhydrin erzeugt, welches mit Natriumamalgam in Allylalkohol und andere Producte zerfällt. — Mit demselben Volum Wasser vermischter einfach-chlorwasserstoffs. Aethylenglycoläther verwandelt sich in gleicher Weise mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur (in der Wärme entsteht vorzugsweise Aethylenoxyd) in Aethylalkohol.

A. Wurtz (1) hat (in analoger Weise wie Lautemann die Milchsäure zu Propionsäure) das Propyl- und Butylglycol zu Propyl- und Butylalkohol reducirt. Erhitzt man Propylglycol einige Stunden mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° und destillirt alsdann die braun gewordene, mit Kali neutralisirte Flüssigkeit, so geht Jodpropyl, C_6H_7J, über, welches durch Reduction des Propylglycols zu Propylalkohol ($C_6H_8O_4 + H_2J_2 = C_6H_8O_2 + H_2O_2 + J_2$) und durch weitere Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf den letzteren entstanden ist. Aus Butylglycol erhält man in gleicher Weise durch Erhitzen mit Jodwasserstoff Jodbutyl, C_8H_9J; Aethylglycol wird dagegen, wie Simp-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXIII, 124; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 380; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 641; Rép. chim. pure IV, 120.

son (1) gezeigt hat, in Jodäthylen verwandelt. — Versuche von Wurtz, umgekehrt die Glycole (durch Behandlung von gebromtem Propylglycol, $C_6H_7BrO_4$ oder von gebromtem bromwasserstoffs. Propylglycoläther $C_6H_6Br_2O_4$ mit Silberoxyd) in Glycerine umzuwandeln, scheiterten an dem Umstand, dafs die genannten gebromten Verbindungen sich nicht darstellen lassen.

Aethylenoxyd.

A. Wurtz (2) hat gefunden, dafs das mit Aethylenoxyd isomere Aldehyd sich nicht wie dieses mit Glycol verbindet, obwohl es Verbindungen mit Säuren eingeht. Statt der den Polyäthylenalkoholen isomeren Verbindung erhält man, indem das Glycol die Elemente des Wassers verliert, eine Verbindung von Aldehyd mit Aethylenoxyd. Bei achttägigem Erhitzen von Aldehyd mit Glycol im Wasserbad verschwindet ersteres, ohne dafs sich das Gemenge bräunt. Bei fractionirter Destillation erhält man dann unter 100° eine farblose Flüssigkeit, später geht Wasser und Glycol über. Nach der Entwässerung durch kohlens. Kali besitzt die farblose Flüssigkeit das spec. Gew. 1,0002 bei 0°, einen Siedepunkt von 82°,5, die Dampfdichte 3,193 (berechnet 3,047), entsprechend der Formel $C_8H_8O_4$. Sie entsteht demnach nach der Gleichung $C_4H_6O_4 + C_4H_4O_2 = C_8H_8O_4 + H_2O_2$. Betrachtet man das Aldehyd als Aethylidenoxyd, so ist die neue Verbindung ein gemischtes Oxyd, Aethylen-Aethylidenoxyd. Sie riecht angenehm, aldehydartig, löst sich in $1^1/_2$ Vol. Wasser und wird durch Chlorcalcium und Kali wieder aus dieser Lösung abgeschieden. Salpetersäure erzeugt damit aufser anderen Producten Glycolsäure und Oxalsäure; Aetzkali ist ohne Einwirkung. Ammoniakalische Silberlösung wird bei 100° unvollkommen reducirt. Erhitzt man die Verbindung mit Essigsäure auf 140°, so

(1) Jahresber. f. 1859, 490. — (2) Compt. rend. LIII, 378; Instit. 1861, 298; Rép. chim. pure IV, 16; Ann. Ch. Pharm. CXX, 328; J. pr. Chem. LXXXV, 582; Chem. Centr. 1862, 222.

entsteht zweifach-essigs. Glycol, neben einer flüchtigeren Flüssigkeit, deren scharfer Geschmack an Bauer's Acraldehyd erinnert. Mit Aethylenoxyd verbindet sich das Aldehyd bei 100° nicht; ersteres bleibt unverändert, letzteres verharzt, wie unter der Einwirkung von Kali.

Cyanpropylen.

M. Simpson (1) hat in ähnlicher Weise, wie das Cyanäthylen, auch das Cyanpropylen und daraus die Pyroweinsäure dargestellt. Man erhitzt 1 Aeq. Brompropylen mit 2 Aeq. Cyankalium und viel Alkohol etwa 16 Stunden lang im Wasserbad, filtrirt und destillirt den Alkohol ab. Der flüssige Rückstand wird in Aether gelöst und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Körper der Destillation unterworfen. Der zwischen 277° und 290° übergehende Antheil ist Cyanpropylen, welches indessen durch Destillation nicht vollkommen rein erhalten wird, da es sich theilweise zersetzt. Es unterscheidet sich von dem Cyanäthylen darin, dafs es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es schmeckt scharf, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, ist neutral, liefert mit Kalium Cyankalium und wird in wässeriger Lösung von salpeters. Silber nicht gefällt. Erhitzt man 1 Vol. Cyanpropylen mit $1^1/_2$ Vol. starker Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden im Wasserbade, so bildet sich beim Erkalten eine Krystallmasse, welcher durch absoluten Alkohol Pyroweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, entzogen wird. Zu ihrer Reindarstellung destillirt man den Alkohol ab, krystallisirt die rückständige Säure aus Wasser um und löst sie in Aether, welcher sie nach dem Verdunsten rein zurückläfst. Die farblosen Krystalle sind leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmecken angenehm sauer, schmelzen wenige Grade über 100 und verwandeln sich bei längerem Sieden in ein neutrales, in kaltem Wasser unlösliches Oel, welches in heifsem Wasser mit saurer Reaction nach und

(1) In der S. 654 angef. Abh.

nach verschwindet. Die Pyroweinsäure entsteht nach der Gleichung : $C_6H_6Cy_2 + 2\,HCl + 8\,HO = C_{10}H_8O_8 + 2\,NH_4Cl$.

Allylen.

V. Sawitsch (1) hat in analoger Weise wie das Acetylen (vgl. S. 646) auch den *Allylen* genannten Kohlenwasserstoff C_6H_4, durch Einwirkung der Natriumverbindung des Aethylalkohols auf einfach-gebromtes Propylen, C_6H_5Br erhalten. Beim Oeffnen des gut abgekühlten Glaskolbens entwickelt sich viel Gas, welches in ammoniakalischer Kupferoxydullösung einen zeisiggelben Niederschlag hervorbringt. Dieser Niederschlag brennt beim Erhitzen mit röthlicher Flamme ab, zersetzt sich mit Brom unter Feuererscheinung und entwickelt mit Salzsäure erwärmt reines Allylen. Dieses ist farblos, von unangenehmem Geruch, brennt mit rufsender Flamme und giebt mit Quecksilberoxydulsalzen einen dunkelgrauen, mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag. Der letztere zersetzt sich beim Erhitzen mit Explosion. Beim Einleiten des Gases in Brom entsteht eine farblose, wie Dreifach-Bromallyl riechende Verbindung.

Auch W. Morkownikoff (2) hat das Allylen durch Einleiten der Dämpfe von Brompropylen (aus Amylalkohol nach Wurtz (3) dargestellt) in concentrirte heifse alkoholische Kalilösung dargestellt. Das unter Abscheidung von Bromkalium sich entbindende Gas erzeugte in ammoniakalischer Silberlösung einen verpuffenden Niederschlag, der aus zwei Verbindungen bestand, einer dunkler gelben, der Acetylen-Silberverbindung ähnlichen, und einer zweiten, sich am Boden des Gefäfses absetzenden. Das aus dem Niederschlag mittelst Salzsäure entwickelte Gas war kohlenstoffreicher als das Propylen; es lieferte mit Brom ein

(1) Compt. rend. LII, 399; Rép. chim. pure III, 143; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 185; J. pr. Chem. LXXXIII, 243; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 188; Chem. News IV, 153. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 90; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 466. — (3) Jahresber. f. 1857, 461.

ölartiges, zwischen 180 und 200° siedendes und dabei theilweise sich zersetzendes Product, aus dessen Analyse Morkownikoff schliefst, dafs es ein Gemenge von Vierfach-Bromallylen $C_6H_4Br_4$ mit Zweifach-Bromallylen $C_6H_4Br_2$ sei. Bei der Behandlung von Jodallyl (aus Glycerin) mit alkoholischer Kalilösung erhielt Morkownikoff neben einem flüssigen bei etwa 60° siedenden Körper ein Gas, wahrscheinlich Propylen, dessen Bromverbindung mit alkoholischer Kalilauge einen gasförmigen Körper entwickelte. Letzterer erzeugte in ammoniakalischer Silberlösung einen nur schwach verpuffenden Niederschlag und ganz unähnlich der Silberverbindung des Allylens oder Acetylens.

Amylen und davon sich Ableitendes.

Nach A. Bauer (1) verfährt man zur Darstellung des Amylens zweckmäfsig auf folgende Weise : Man läfst in einem geräumigen Kolben 1 Th. Amylalkohol mit 1½ Th. geschmolzenem und zerriebenem Chlorzink unter Umschütteln mehrere Tage in Berührung und destillirt dann, wenn alles Chlorzink zergangen ist. Bei 70 bis 80° beginnt die Einwirkung, indem neben Wasser und etwas Amylalkohol sehr regelmäfsig Amylen übergeht; dann wird das Sieden lebhafter, unter Bildung eines braunen Schaums und unter Erhöhung der Siedetemperatur auf 130 bis 140°. Man unterbricht nun die Operation, da alles gebildete Amylen überdestillirt ist. Erhitzt man weiter, auf 150 bis 160°, so tritt eine so heftige Dampfentwickelung ein, dafs die Masse leicht übersteigt oder aus dem Gefäfse geschleudert wird. Das unter guter Abkühlung aufgefangene Destillat wird im Wasserbade rectificirt, der unter 100° übergegangene Antheil mit Chlorcalcium entwässert und nochmals destillirt, wobei man die unter 60° übergehende Portion auffängt. Diese letztere wird dann über Natrium rectificirt und das unter 45° Uebergehende

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abth.), 87; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 645; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 257; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 465; Rép. chim. pure IV, 110.

Amylen und davon sich Ableitendes.

für sich gesammelt. Das so erhaltene Amylen enthält noch bei 30° siedenden Amylwasserstoff; der Siedepunkt des reinen Amylens liegt bei 35°. Durch fractionirte Destillation des im Wasserbade nicht übergegangenen Theils lassen sich noch mehrere mit dem Amylen isomere Kohlenwasserstoffe isoliren. Bei 130° bis 132° geht nur unveränderter Amylalkohol, bei 160° Paramylen, $C_{20}H_{20}$, über. Destillirt man nun den über 170° siedenden Antheil gemeinschaftlich mit dem dickflüssigen Oel, welches durch Wasser aus dem chlorzinkhaltigen Rückstand von der Bereitung des Amylens abgeschieden wird, so steigt die Temperatur rasch, indem zwischen 240 und 250°, dann zwischen 390 und 400° zwei weitere Körper übergehen. Das *Amylen*, $C_{10}H_{10}$, hat nach Bauer das spec. Gew. 0,6633 bei 0°; das bei 165° siedende *Diamylen* (Balard's Paramylen), $C_{20}H_{20}$, hat das spec. Gew. 0,7777 bei 0°; das bei 245 bis 248° siedende *Triamylen*, $C_{30}H_{30}$, ist eine farblose, terpentinölähnlich riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, nur in viel Alkohol löslich und leicht löslich in Aether; sein spec. Gew. ist = 0,8139, die Dampfdichte = 7,6 für eine Condensation auf 4 Vol. Das *Tetramylen*, $C_{40}H_{40}$, für dessen Existenz auch Balard's Angaben sprechen, ist eine dicke, schwach bräunliche Flüssigkeit, von 0,8710 spec. Gew. bei 0° und dem Siedepunkt 390 bis 400°. Es löst sich nur schwer in Alkohol, leichter in Aether. Das Lichtbrechungsvermögen des Amylens und seiner Polymeren wird (nach Bestimmungen von A. Weiſs) durch folgende Zahlen ausgedrückt, wobei n_b, n_n, $n_{\mathfrak{E}}$, $n_{\mathfrak{F}}$ die Brechungsexponenten der Linien b, $\mathfrak{E}$, n, $\mathfrak{F}$ bedeutet:

Amylen $n_b = 1,3716$, $n_n = 1,3785$, $n_{\mathfrak{E}} = 1,3750$, $n_{\mathfrak{F}} = 1,3760$
Diamylen $n_b = 1,4216$, $n_n = 1,4213$, $n_{\mathfrak{E}} = 1,4248$, $n_{\mathfrak{F}} = 1,4254$
Triamylen $n_b = 1,4585$, $n_n = 1,4500$, $n_{\mathfrak{E}} = 1,4512$, $n_{\mathfrak{F}} = 1,4525$.

Reines Amylen bleibt bei 100stündigem Erhitzen für sich auf 100° oder bei 8- bis 10stündigem Erhitzen auf 300° unverändert, aber bei 36stündigem Erhitzen mit geschmolzenem Chlorzink auf 100° verwandelt sich ein Theil in

Amylen und davon sich Ableitendes.

Diamylen. Mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink erhitzt erleidet das Amylen keine Veränderung, nur verliert es den eigenthümlichen, an faulen Kohl erinnernden Geruch. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es bei 100° zum Theil verkohlt, der andere Theil verwandelt sich in ein Polyamylen von höherem Siedepunkt. Chlornatrium und Chlorcalcium zeigen, für sich oder in wässeriger Lösung mit Amylen auf 100 oder 150° erhitzt, keine verändernde Wirkung. Die Polyamylene verbinden sich, wie das Amylen selbst, mit Brom unter heftiger Einwirkung. Unter Bildung von Bromwasserstoff und Abscheidung von Kohle färbt sich die Masse violett, zuletzt schwarz. Fügt man aber zu einer auf — 17° abgekühlten Lösung von 1 Th. Diamylen in Aether nach und nach etwa 2 Th. Brom, so bilden sich zwei Schichten, von welchen die untere aus dem durch Brom gefärbten Bromür des Diamylens besteht. Durch Zusatz von erkälteter Kalilösung bis zur Entfärbung löst sich alles Diamylenbromür in dem Aether. Man schüttelt alsdann die abgehobene ätherische Schichte mit kaltem Wasser und entwässert die Lösung durch Chlorcalcium bei guter Abkühlung. Nach dem Verdunsten des Aethers in gelinder Wärme bleibt das *Diamylenbromür*, $C_{20}H_{20}Br_2$, als fast farblose, scharf aber angenehm riechende Flüssigkeit zurück. Sie wird in der Wärme leicht zersetzt, brennt mit rufsender, grüngesäumter Flamme, löst sich leicht in Aether und in Alkohol und wird von trockenem essigs. Silber heftig angegriffen. Auch Triamylen verbindet sich in ätherischer Lösung in der Kälte ohne Entwickelung von Bromwasserstoffsäure mit Brom. Das schon unter 0° leicht zersetzbare Bromür läfst sich aber nicht rein darstellen.

A. Bauer (1) hat das Verhalten des von Ihm (2) be-

(1) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 706; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 600; J. pr. Chem. LXXXIV, 285. — (2) Jahresber. f. 1860, 450.

Amylen und davon sich Ableitendes.

schriebenen Amylenoxyds, $C_{10}H_{10}O_2$, näher untersucht, in der Absicht, die den Polyäthylen-Glycolen von Wurtz (1) homologen Polyamylen-Glycole darzustellen. Amylenoxyd und Wasser wirken selbst beim Erhitzen auf 160 bis 170° nicht aufeinander ein; erhitzt man aber Amylenoxyd mit Amylglycol längere Zeit (6 bis 8 Wochen) auf 100 bis 150° in zugeschmolzenen Röhren, so bilden sich (neben wenig eines festen gelatinösen Körpers) zwei Schichten, von welchen die untere aus Wasser besteht, das etwas Amylglycol gelöst enthält. Die obere Schichte liefert durch fractionirte Destillation bei 95° Amylenoxyd, und dann über 200° unter Schwärzung des Rückstands wenig einer sehr dicken, geruchlosen, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, deren Analyse nahezu der Formel des Diamylenglycols, $C_{20}H_{22}O_6 = \left.\begin{matrix}(C_{10}H_{10})_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_6$, entspricht. Von dem oben erwähnten festen Körper vermuthet Bauer, er sei Triamylenglycol, $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_{10})_3\\ H_2\end{matrix}\right\}O_8$. Das Hauptproduct der Einwirkung ist indessen Amylenoxyd, welches aus Amylglycol unter Austreten von Wasser ($C_{10}H_{12}O_4 + C_{10}H_{10}O_2 = 2\,C_{10}H_{10}O_2 + H_2O_2$) gebildet wird. Amylglycol erleidet indessen keine Veränderung, wenn es längere Zeit für sich auf 200° erhitzt wird.

A. Bauer (2) findet, daſs das Bromamylen, $C_{10}H_{10}Br_2$, in dem Sinne ein verschiedenes Verhalten zeigt, daſs bei einigen Reactionen die Atomgruppe $C_{10}H_{10}$ unverändert bleibt, bei anderen dagegen die Atomgruppe $C_{10}H_9Br$ als Radical auftritt. Bei der Einwirkung von essigs. Kali oder essigs. Silber auf das Bromamylen finden beide Reactionen neben einander statt, sofern einerseits nach der

(1) Jahresber. f. 1859, 492. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 439; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXX, 167; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 590; J. pr. Chem. LXXXIV, 271; Rép. chim. pure III, 449; bezüglich der Darstellung von $C_{10}H_9Br$ und $C_{10}H_9Br_3$ auch Rép. chim. pure IV, 120; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 460.

Amylen und davon sich Ableitendes.

Gleichung: $C_{10}H_{10}Br_2 + 2\,C_4H_3KO_4 = C_{10}H_{10}(C_4H_3O_2)_2O_4 + 2\,KBr$, neben Bromkalium zweifach-essigs. Amylenglycol, andererseits nach der Gleichung: $C_{10}H_{10}Br_2 + C_4H_3KO_4 = C_{10}H_9Br + C_4H_4O_4 + KBr$, neben Bromkalium und Essigsäure gebromtes Amylen entsteht. Da mit essigs. Silber verhältnifsmäfsig weniger gebromtes Amylen entsteht, so ist dieses Salz für die Darstellung des Amylenglycols vorzuziehen. Zur Gewinnung des gebromten Amylens löst man am zweckmäfsigsten Bromamylen in so viel sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge, bis die Flüssigkeit nach einigen Minuten stark alkalisch reagirt. Das abgeschiedene Bromkalium wird abfiltrirt und das Filtrat (mit eingelegten Platindrähten) zur Trockene destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich auf Zusatz von Wasser das gebromte Amylen ab, welches der fractionirten Destillation zu unterwerfen ist. Der bei 75 bis 80° eintretende Siedepunkt steigt auf 100 bis 110°, wo das Meiste übergeht, dann auf 130°, wo unter Bräunung Zersetzung stattfindet. Man erhält so eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft braun wird. Vermischt man dieselbe in einem langhalsigen gut abgekühlten Kolben tropfenweise mit 2 Aeq. Brom, so bildet sich dreifach-gebromtes Amylen, $C_{10}H_9Br, Br_2$, als feste rothbraune Masse, welche in weifsen Nadeln krystallisirt, sich sehr leicht in Aether, schwerer in Alkohol, gar nicht in Wasser löst, und nach Campher riecht und schmeckt. Die Krystalle sublimiren unter theilweiser Zersetzung und ohne zu schmelzen; mit alkoholischer Kalilösung erwärmt entsteht daraus neben Bromkalium die Bromverbindung $C_{10}H_8Br_2$. Mit Chlor bildet das gebromte Amylen die weifse, krystallisirbare Verbindung $C_{10}H_9BrCl_2$, welche aber von den gleichzeitig entstehenden Körpern nicht rein abgeschieden werden kann. — Mit Natriumamylalkoholat zerfällt das Bromamylen unter heftiger Einwirkung in Bromnatrium, gebromtes Amylen und Amylalkohol nach der Gleichung: $C_{10}H_{10}Br_2 + C_{10}H_{11}NaO_2 = NaBr + C_{10}H_9Br + C_{10}H_{12}O_2$.

Amylen und davon sich Ableitendes.

Mit einem Alkalimetall oder mit Zink liefert das Bromamylen entsprechend den Gleichungen $C_{10}H_{10}Br_2 + Na_2 = C_{10}H_{10} + 2\,NaBr$ und $C_{10}H_{10}Br_2 + Na = C_{10}H_9Br + NaBr + H$, neben Brommetall und Amylen auch gebromtes Amylen und Wasserstoff. Bauer folgert aus dem Verhalten des Bromamylens, daſs es auch als eine Verbindung von gebromtem Amylen mit Wasserstoff und Brom, $C_{10}H_9Br, H, Br$ (entsprechend dem Amylhydrür $C_{10}H_9H, H_2$) betrachtet werden könne.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Bauer (1) bildet sich bei mehrtägigem Erhitzen von dreifach-gebromtem Amylen, $C_{10}H_9Br, Br_2$ (S. 663), mit essigs. Silber in alkoholischer Lösung zweifach-essigs. Bromamylglycol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9Br\\2\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$, und aus diesem durch Verseifen mit gepulvertem Kalihydrat Bromamylglycol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Erhitzt man letzteres in ätherischer Lösung mit Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad, so bildet sich, neben Bromkalium und einer flüchtigen Substanz, sehr langsam *Amylglycerin*, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, als dicke, farblose, in Wasser lösliche, süſs und aromatisch schmeckende Flüssigkeit.

Olewinsky (2) erhielt bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf gebromtes Amylen ($C_{10}H_9Br$) im zugeschmolzenen Rohr bei 120° eine nach Knoblauch riechende, auf Wasser schwimmende, zwischen 70 und 80° siedende Flüssigkeit.

Digerirt man, nach Guthrie (3), eine alkoholische Lösung von Amylendisulfochlorid, $C_{10}H_{10}S_2Cl$, mit Cyankalium, filtrirt nach beendigter Zersetzung vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab, dampft das Filtrat im Wasserbad

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 678. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abth.), 100; J. pr. Chem. LXXXIV, 282; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 602; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 459; Rép. chim. pure IV, 119. — (3) Vgl. in der S. 649 angef. Abhandl.

Amylen und davon sich Ableitendes.

ein, wascht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Analyse die Formel $C_{10}H_{10}S_2Cy$ ergab, und welcher Guthrie den Namen *Amylendithiocyanid* beilegt; sie hat ein spec. Gew. von 1,07 bei 13°. Unter denselben Verhältnissen liefert das Schwefelcyankalium, bei seiner Einwirkung auf das Amylendisulfochlorid, eine der vorigen äufserlich ähnliche Flüssigkeit, das *Amylendithio-Dithiocyanid*, $C_{10}H_{10}S_2S_2Cy$, vom spec. Gew. 1,16 bei 13°. — Wird eine alkoholische Lösung von Amylendisulfochlorid mit granulirtem Zink unter beständigem Condensiren und Zurückfliefsen des Alkohols gekocht und dann der gröfste Theil des letzteren abdestillirt, so erhält man beim Waschen des Rückstandes mit Wasser ein auf der Oberfläche desselben sich abscheidendes farbloses Liquidum, welches man durch wiederholtes Abwaschen, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren reinigt. Es ist dies *Amylendisulfid*, $C_{10}H_{10}S_2$, welches constant bei etwa 200° siedet und ein spec. Gew. von 0,907 bei 13° zeigt. — Das *Dichloramylen*, $C_{10}H_{10}Cl_2$, wird durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf trockenes Amylen erhalten (1). Beide Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein, ohne Entwickelung von Salzsäure; nach 12stündiger Einwirkung wurde das fast trockene Product in Wasser gekocht, wobei es sich in zwei Schichten trennte, von welchen die obere (die untere enthielt phosphorige Säure, Phosphor- und Salzsäure) nach dem Waschen, Trocknen und Rectificiren reines Dichloramylen ergab, dessen Siedepunkt bei 141 bis 147°, und dessen spec. Gew. bei 9° zu 1,058 gefunden wurde. — Löst man Amylendinitroxyd, $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ (2), bei gelinder Wärme in Alkohol und

(1) Bei der directen Einwirkung des Chlors auf Amylen wird stets eine grofse Menge von Chlorwasserstoff gebildet, was auf die Bildung eines Chlorsubstitutionsproductes hinweist. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 450. Die alkoholische Lösung des Amylendinitroxyds wird beim

Amylen und davon sich Ableitendes.

setzt eine alkoholische Lösung von Cyankalium hinzu, so entsteht ein Niederschlag von salpetrigs. Kali; verdampft man die davon abfiltrirte alkoholische Lösung (bei etwa 60°) bis der meiste Alkohol verjagt ist, wascht alsdann den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn über Schwefelsäure im Vacuum, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{10}Cy_2 + 5HO$ entspricht. Die 5 Aeq. Wasser können durch Erhitzen des Hydrats ausgetrieben werden. — Erhitzt man Amylendisulfochlorid mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt eine stürmische Einwirkung, die einerseits vollständige Zersetzung unter Bildung von Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure, sowie einer noch nicht näher untersuchten gepaarten Schwefelsäure, andererseits die Bildung von *Nitroxamylen-Nitroxysulfid*, $C_{10}H_9S(NO_4)_2 = C_{10}{}^{H_9S}_{NO_4}NO_4$ zur Folge hat, welches als schwere, grüne, in Wasser unlösliche Flüssigkeit überdestillirt, und durch Waschen mit Wasser und Trocknen rein erhalten wird. Die Verbindung ist löslich in Aether und Weingeist und scheint durch Schwefelammonium sehr leicht zersetzt zu werden. — Die Ersetzung des Chlors in den Verbindungen $C_nH_nS_2Cl$ durch einen Kohlenwasserstoff $C_2H_2 + 1$ oder C_nH_n erlaubt von den niederen Gliedern dieser homologen Reihe zu den höheren durch Synthese aufzusteigen. Läfst man einen Ueberschufs einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl in Amylendisulfochlorid treten, so entwickelt sich bedeutende Wärme, und es bilden sich zwei Schichten, die man getrennt mit Wasser behandelt. Das auf der Oberfläche schwimmende Oel wird abgenommen und der feste Körper (Zinkoxyd) mit Weingeist erschöpft; das Oel und die weingeistige Lösung werden gemischt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und

Kochen zersetzt. Chloroform löst die Verbindung reichlich; ebenso Eisessig; von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung augenblicklich zersetzt.

rectificirt. Das Product siedet fast constant bei 240 bis 250°; es hat die Zusammensetzung des Disulfoönanthols $C_{14}H_{15}S_2$. Guthrie bezeichnet diesen Körper indessen vorerst noch mit dem Namen *Amylensulfäthid* $\left(C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}S_2\\C_4H_5\end{matrix}\right.\right)$.

Glycerin. Zur Erkennung einer Verfälschung des Glycerins mit Lösungen verschiedener Zuckerarten empfiehlt J. J. Pohl (1) die Anwendung des polarisirten Lichtes, etwa mittelst des Mitscherlich'schen Polarisationssaccharimeters.

Wässeriges Glycerin löst, nach H. Schiff (2), arsenige Säure reichlicher auf, als Wasser; beim Stehen der Lösung, rascher beim Kochen, scheidet sich ein Theil der Säure wieder aus. Beim Erhitzen gleicher Gewichte arseniger Säure und Glycerin entsteht ein dickflüssiges, in der Kälte gallertartig erstarrendes Oel, welches sich in Wasser und Weingeist löst und neutral reagirt. Aus der Lösung wird durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt. Mit Arsensäure erhitzt liefert das Glycerin eine ähnliche, aber sauer reagirende Masse, welche mit kohlens. Kalk ein lösliches Kalksalz bildet, das beim Kochen arsens. Kalk fallen läfst.

Erlenmeyer (3) fand, dafs sich bei fünfstündigem Erhitzen von Glycerin mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff auf 145° neben einem festen schwarzen Körper eine braune, mit Wasser mischbare Flüssigkeit bildet, welche durch Destillation *Jodallyl* liefert. Auch durch unmittelbare Destillation von wässeriger Jodwasserstoffsäure mit Glycerin läfst sich reichlich Jodallyl gewinnen. Wird bei der genannten Einwirkung die Menge des Jodwasserstoffs vermehrt, so verschwindet das Jodallyl allmälig und man erhält dafür *Jodpropyl* als eine zwischen

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 160. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 86; Rép. chim. pure III, 482. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 362, 673; N. Jahrb. Pharm. XVI, 289.

Glycerin. 85 und 90° siedende, stark lichtbrechende, dem Jodäthyl ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sich am Lichte sehr rasch zersetzt (1). Der braune bis schwarze Destillationsrückstand liefert beim Destilliren mit Wasser nadelförmige, weifse, in Wasser unlösliche Kryställchen. Zieht man den genannten Rückstand mit Weingeist aus, bringt die Lösung im Wasserbade zum Syrup und versetzt diesen mit Kali, so bildet sich eine braune Lösung und es scheiden sich weifse, aromatisch riechende jodhaltige Krystalle ab, die noch nicht näher untersucht sind.

F. Beilstein (2) hat die Einwirkung des Jodphosphors auf die Glycerinsäure (3) untersucht. Vermischt man die letztere, mit wenig Wasser versetzt, mit ihrem doppelten Gewichte an Jodphosphor (4), so tritt nach einiger Zeit beim Erwärmen eine äufserst heftige Reaction ein, welche man zweckmäfsig durch Eintauchen des Gefäfses in kaltes Wasser mäfsigt. Es entweichen Jodwasserstoff und weifse, knoblauchartig riechende Dämpfe und die anfangs flüssige Masse im Kolben erstarrt beim

(1) Die im rohen Destillate über dem Jodallyl und Jodpropyl befindliche Flüssigkeit lieferte mit Kalilauge versetzt einigemal einen Niederschlag von Jodoform. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 226; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 410; Ann. ch. phys. [3] LXIV, 362; Rép. chim. pure IV, 179. — (3) Zur Darstellung der Glycerinsäure bediente sich Beilstein des von Debus (vgl. Jahresber. f. 1858, 428) angegebenen Verfahrens, welches etwas modificirt wurde. Das durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin erhaltene Product wurde nicht in kleinen Portionen, sondern auf einmal in einer flachen Schale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit viel Wasser aufgenommen, durch Bleioxyd oder kohlens. Bleioxyd gesättigt, worauf die Flüssigkeit zum Kochen gebracht und siedend heifs filtrirt wird. Durch Abdampfen und Erkaltenlassen erhält man rohes glycerins. Bleioxyd, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoff beinahe farblose Glycerinsäure liefert. — (4) Wendet man auf 1 Th. Glycerinsäure nur 1 oder 1½ Th. Jodphosphor an, so erhält man eine schwarze krystallinische Masse; erst wenn die zugesetzte Menge des Jodphosphors das Doppelte beträgt, wird der Rückstand von der Einwirkung völlig weifs.

Glycerin.

Erkalten zu einer Krystallmasse, welche fast weifs ist, wenn die angewendete Glycerinsäure weifs war. Freies Jod scheidet sich bei der Reaction nicht ab. Man löst den Rückstand in siedendem Wasser und erhält beim Erkalten *Jodpropionsäure* $C_6H_5JO_4$, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Dieselbe bildet eine blendend weifse, perlmutterglänzende krystallinische Masse, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem nur wenig löslich ist. Sehr gesättigte Lösungen liefern die Säure in perlglänzenden Schuppen, schwach gesättigte in grofsen, stark glasglänzenden Krystallblättern. Die Mutterlaugen der Säure, über Schwefelsäure langsam verdunstet, hinterlassen grofse, scharf ausgebildete Krystalle, welche dem klinorhombischen System anzugehören scheinen. Die Jodpropionsäure löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether; sie reagirt stark sauer und zersetzt kohlens. Salze. Ihre Lösung in Wasser kann ohne Zersetzung gekocht werden, ihre Salze werden aber dabei mit Leichtigkeit zersetzt. Sie schmilzt bei etwa 82°; ist sie aber nicht ganz weifs, so liegt ihr Schmelzpunkt niedriger. Eine wässerige Lösung der Jodpropionsäure wird in der Kälte fast augenblicklich durch salpeters. Silberoxyd, unter Abscheidung von Jodsilber gefällt. — Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung der Säure erhält man den *Jodpropionsäureäther*, welcher eine farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit darstellt, die schwerer als Wasser ist und sich nicht darin löst; von Alkohol wird sie leicht aufgenommen. Der Aether scheint ohne Zersetzung flüchtig zu sein. — Neutralisirt man eine wässerige Lösung der Jodpropionsäure mit Alkalien und erwärmt, so reagirt die Flüssigkeit wieder sauer. Die erwartete Bildung von Milchsäure hatte indessen nicht stattgefunden; das durch Zersetzen des Barytsalzes mit schwefels. Zinkoxyd erhaltene Zinksalz bildete feine, in Wasser aufserordentlich lösliche Nadeln; auch andere Salze, welche Beilstein dargestellt, zeigten sich sehr leicht löslich. Erwärmt man die wässerige Lö-

sung der Jodpropionsäure mit Silberoxyd, so wird Jodsilber gefällt und ein Silbersalz geht in Lösung. Entfernt man daraus das Silber mit Schwefelwasserstoff, so erhält man nach dem Verdunsten der abfiltrirten Lösung feine Krystallnadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind, stark sauer reagiren und beim Erhitzen auf Platinblech sich unzersetzt verflüchtigen. Diese Säure, welche wahrscheinlich mit der Milchsäure isomer ist, zersetzt kohlens. Salze unter Aufbrausen und bildet Salze, die zum gröfsten Theil sehr löslich sind. Die Lösung des Kalksalzes reducirt beim Kochen Gold- und Silberlösungen, färbt Eisenchlorid blutroth und giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen stark weifsen Niederschlag. — Beilstein hat versucht, Säureradicale in die Glycerinsäure einzuführen, z. B. eine Benzoylglycerinsäure darzustellen. Beim Zusammenschmelzen von Benzoësäure mit Glycerinsäure bildet sich keine Spur einer gepaarten Säure; erst bei längerem Erhitzen eines Gemenges der beiden Säuren auf 200° scheint eine solche zu entstehen.

Glycerin- und Glycidverbindungen.

L. Carius (1) hat durch Ferrein Versuche über die dem Glycerin correspondirenden Schwefelverbindungen anstellen lassen. Monochlorhydrin wirkt auf Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung beim Erwärmen unter Abscheidung von Chlorkalium ein; durch Abdestilliren des Alkohols und Abwaschen mit wenig Wasser erhält man aus der Flüssigkeit eine dicke, in Wasser wenig lösliche, schwach nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, welche *Glycerinmonosulfhydrat* ist, entstanden nach der Gleichung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} + KCl$. In ähnlicher Weise bildet sich aus Dichlorhydrin (2) und

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 698; N. Jahrb. Pharm. XVI, 298. — (2) Die Darstellung von Dichlorhydrin gelingt sehr leicht durch Einwirkung von Chlorschwefel auf wasserfreies Glycerin in gelinder Wärme; es entwickeln sich dabei grofse Mengen von Chlorwasserstoff

Glycerin- und Glycidverbindungen.

Kaliumsulfhydrat das *Glycerindisulfhydrat* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_4\end{matrix}$, eine farblose, ziemlich dünnflüssige, schwach nach Mercaptan riechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit. Die einsäurigen Mercaptane können ihr vertretbares Wasserstoffatom schon in Berührung mit Oxyden oder Salzen gegen Metalle austauschen, während die Oxyalkohole dies nicht thun. Diese Fähigkeit scheint bei mehrsäurigen Alkoholen mit ihrem Schwefelgehalt proportional zu gehen, es bildet z. B. das Glycerindisulfhydrat mit Quecksilberoxyd eine weifse, schmelzbare und aus Alkohol krystallisirbare Substanz von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\HHg_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$ (?); das Glycerinmonosulfhydrat wird nur ein, das Glycerintrisulfhydrat alle drei Atome Wasserstoff leicht gegen Metalle austauschen. Carius hält es für wahrscheinlich, dafs die mehrsäurigen Sulfoalkohole, wie die einsäurigen, bei der Oxydation mit Salpetersäure auf je 1 At. Schwefel, welches sie enthalten, 3 At. Sauerstoff aufnehmen, und dabei saure Aether der schwefligen Säure liefern werden, deren Basicität abhängig sein wird von ihrem Gehalt an Schwefel oder der Gruppe S_2O_2. Glycerindisulfhydrat liefert bei Behandlung mit Salpetersäure eine Säure, mit deren Untersuchung Ferrein beschäftigt ist.

Lourenço (1) hat in analoger Weise wie aus bromwasserstoffs. Glycoläther und überschüssigem Glycol die Polyäthylen-Alkohole (2), aus Glycerin auch Polyglycerin-Alkohole dargestellt. Sättigt man mit $^1/_3$ Wasser verdünntes Glycerin bei 100° mit salzs. Gas, fügt dann noch die gleiche Menge Glycerin zu, erhitzt das Ganze in einem Kolben mit aufsteigender Kühlröhre 12 bis 15 Stunden

und schwefliger Säure und das Endproduct der Reaction ist reines Dichlorhydrin. — (1) Compt. rend. LII, 359; Rép. chim. pure III, 147; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 228; J. pr. Chem. LXXXIII, 245; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 168; Chem. Centr. 1861, 551; Phil. Mag. [4] XXI, 499. — (2) Jahresber. f. 1860, 448.

Glycerin- und Glycidverbindungen.

auf 130° und destillirt sodann, so geht bis 150° Wasser und Salzsäure und zwischen 150 und 275° zweifach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther nebst den chlorwasserstoffs. Aetherarten der Polyglycerinalkohole über. Der braune Rückstand liefert im luftverdünnten Raume destillirt bei 220 bis 230° *Diglycerin-Alkohol* oder *Pyroglycerin*, $C_{12}H_{14}O_{10}$ $= \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$, als dicke Flüssigkeit, unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem, löslich in heifsem Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol. Diese nach der Gleichung $C_6H_8O_6 + C_6H_7ClO_4 = C_{12}H_{14}O_{10} + HCl$ entstehende Verbindung vergleicht Lourenço bezüglich ihrer Constitution mit der Pyrophosphorsäure, der Phosphorglycerinsäure und der (von Ihm noch zu beschreibenden) Citroglycerinsäure:

Diglycerinalkohol	*Pyrophosphorsäure*	*Phosphorglycerinsäure*	*Citroglycerinsäure*
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\PO_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\C_6H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_{12}H_5O_8\\H_4\end{matrix}\right\}O_{18}$.

Nach dem Diglycerinalkohol geht zwischen 275 und 285° eine ihm ähnliche, aber zähere und consistentere Flüssigkeit über, für welche Lourenço die dem Triäthylen-Alkohol analoge Formel $C_{18}H_{20}O_{14} = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\}O_{14}$ aufstellt. Bei bis zu 320° steigender Temperatur destilliren sodann, wie bei den Polyäthylenalkoholen, mehr und mehr verdichtete Producte über. — Der unter gewöhnlichem Druck zwischen 170 und 270° überdestillirende Antheil ist (wie schon oben erwähnt) von einfach-chlorwasserstoffs. Pyroglycerinäther, welcher gegen 270° siedet, von zweifach-chlorwasserstoffs. Pyroglycerinäther, welcher bei 230 bis 233° siedet, und von zweifach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther. Zersetzt man die zwischen 230 und 270° siedende Portion vorsichtig mit geglühtem Kali und unterwirft die vom Chlorkalium abgegossene Flüssigkeit der Destillation, so erhält man zwischen 245 und 255° ein farbloses Oel, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Es hat die Formel

Glycerin- und Glycidverbindungen.

$C_{12}H_{12}O_8 = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$ und steht demnach zum Pyroglycerin in demselben Verhältnifs, wie Reboul's Glycid (1), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_4$, zum Glycerin. Lourenço bezeichnet demnach diesen Körper als *Pyroglycid* oder *Metaglycerin.* Er beobachtete ferner, dafs sich Polyglycerinverbindungen darstellen lassen, wenn man Glycerin unter gewöhnlichem Druck destillirt und den bei 130 bis 260° übergegangenen Antheil mit Aether behandelt; das ungelöst Bleibende, dessen Siedepunkt im luftverdünnten Raum (unter 10^{mm} Druck) bis über 300° steigt, liefert Polyglycerinverbindungen. Nach der Annahme von Lourenço entsteht aus dem Glycerin unter Verlust von 1 Mol. Wasser zuerst Glycid, und dieses bildet alsdann durch Vereinigung mit 1, 2 oder 3 Mol. Glycerin die Polyglycerinverbindungen. In analoger Weise erklärt Er die Bildung der drei verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure durch successive Verdichtung; Graham's metaphosphors. Natron $\left.\begin{matrix}PO_2\\Na\end{matrix}\right\}O_4$ entspreche dem Glycid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_4$; Maddrell's unlösliches metaphosphors. Natron, $\left.\begin{matrix}(PO_2)_2\\Na_2\end{matrix}\right\}O_8$ entspreche dem Pyroglycid, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$, und Fleitmann und Henneberg's Salz, $\left.\begin{matrix}(PO_2)_3\\Na_3\end{matrix}\right\}O_{12}$, entspreche dem Triglycerin-Anhydrid, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_{12}$.

Vermischt man, nach Reboul und Lourenço (2), 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid vorsichtig mit 1 Aeq. Diäthyl-Glycerinäther und giefst dann das Product allmählig

(1) Jahresber. f. 1860, 454. — (2) Compt. rend. LII, 466; Rép. chim. pure III, 195; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 237; J. pr. Chem. LXXXIII, 253; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861; 225; Chem. Centr. 1861, 559.

Glycerin- und Glycidverbindungen.

in eine Lösung von kohlens. Kali, so scheidet sich ein beifsend riechendes Oel ab, welches nach der Rectification bei 184° siedet. Dieses Oel ist *chlorwasserstoffs. Diäthyl-Glycerinäther*, $C_{14}H_{15}O_4Cl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4, Cl$ entstanden nach der Gleichung : $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}O_6 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + Cl$ $PO_2Cl_3 + HCl$. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether und hat das spec. Gew. 1,005 bei 17°. Erhitzt man sie einige Stunden mit einer concentrirten Lösung von Natriumalkoholat auf 120°, verjagt dann den Alkohol im Wasserbad und behandelt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich *Triäthyl-Glycerinäther*, $C_{18}H_{20}O_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$, als farbloses Oel ab, welches bei 180 bis 190° siedet, in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Aether löslich ist. Die nämliche Verbindung, obwohl weniger rein, entsteht auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf mit Natrium behandelten Diäthyl-Glycerinäther. Ein anderes allgemeines Verfahren zur Darstellung von Glycerinäthern der dritten Reihe besteht in der directen Verbindung der Anhydride dieser Aetherarten (der Glycidäther) mit gewöhnlichen Aethern. Erhitzt man z. B. Epichlorhydrin mit Bromäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 200°, so bildet sich nach der Gleichung $C_6H_5O_2Cl + C_4H_5Br = C_{10}H_{10}O_2ClBr$ ein schweres ölartiges Liquidum, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2, ClBr$ welches bei 186 bis 188° siedet, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol nach allen Verhältnissen löslich ist. Da der Siedepunkt des Aethyl-Glycerinäthers bei 230°, der des Diäthyl-Glycerinäthers bei 193° und der des Triäthyl-Glycerinäthers bei 185° liegt, so ersieht man, dafs das erste Aethylatom den Siedepunkt um 50°, das zweite um 37° und das dritte nur um 8° erniedrigt.

Glycerin- und Glycidverbindungen.

Wie Reboul (1), gezeigt hat verbinden sich die Anhydride der Glycerinäther direct mit Säuren, Wasser und Alkoholen, und es war demnach wahrscheinlich, dafs diese Anhydride bei ihrer Einwirkung auf die Glycerinverbindungen selbst neue Körper bilden würden, welche wie das Pyroglycerin (S. 672) dem Typus eines verdichteten Glycerins angehören. Reboul und Lourenço (2) haben gefunden, dafs diefs in der That stattfindet. Beim Erhitzen von Diäthylglycerin, $C_6H_6(C_4H_5)_2O_6$, mit Epichlorhydrin (chlorwasserstoffs. Glycidäther), $C_6H_5ClO_2$, auf 200° verbindet sich eine gewisse Menge beider zu einem Körper von der Formel $C_{20}H_{21}ClO_8 = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O_8$. Es ist der chlorwasserstoffs. Diäthyläther des Diglycerinalkohols. Er ist ölartig, gelblich, wenig löslich in Wasser, mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether, vom spec. Gew. 1,11 bei 17° und dem Siedepunkt 285°. Der nämliche Körper bildet sich beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Alkohol auf 200°, neben chlorwasserstoffs. Aethyl- und Diäthyl-Glycerin. Ein zweiter Aether des Diglycerinalkohols, der *Triäthylpyroglycerinäther*, $C_{24}H_{26}O_{10} = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_4H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}O_{10}$, entsteht, neben Diäthylin, bei der Einwirkung von Epichlorhydrin auf Natriumalkoholat. Wenn alles Diäthylin übergegangen ist, wird der zwischen 280 und 300° destillirende Theil für sich aufgefangen und rectificirt. Dieser Aether siedet bei etwa 290°, hat das spec. Gew. 1,00 bei 14°, ist farblos, ölartig, löslich in Wasser, Alkohol und Aether und durch kohlens. Kali aus der wässerigen Lösung abscheidbar. Destillirt man den bei vorstehender

(1) Jahresber. f. 1860, 454. — (2) Compt. rend. LII, 401; Rép. chim. pure III, 150; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 283; J. pr. Chem. LXXXIII, 250; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 187; Chem. Centr. 1861, 553.

Bereitung bei 300° nicht übergehenden öligen Rückstand im luftverdünnten Raum bei 10^{mm} Druck, so erhält man bei etwa 200° ein gelbliches, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Liquidum, vom spec. Gew. 1,022 bei 14° und der Formel $C_{34}H_{36}O_{14} = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_{14}$. Diese Verbindung ist demnach der Teträthyläther des Triglycerin-Alkohols, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\}O_{14}$.

Steinkohlentheeröl.

Th. Anderson (1) hat das in den letzten Portionen von der Destillation des Steinkohlentheers vorkommende, von Dumas und Laurent zuerst beschriebene Anthracen oder Paranaphtalin einer erneuten Untersuchung unterworfen. Im rohen Zustande bildet dasselbe eine weiche gelbe Masse, welche noch etwas Naphtalin und viel eines höher siedenden Oels enthält, wefshalb es auf Papier einen Fettfleck macht und zwischen den Fingern gerieben schmilzt; diese Beimengungen bedingen auch einen Geruch desselben, welcher sich beim Reinigen verliert. Es löst sich wenig in Alkohol, leichter in Aether, Terpentinöl und besonders in Benzol. Das rohe Product wurde durch wiederholte Destillation und wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol und durch Sublimation gereinigt. Das Anthracen scheidet sich aus seinen Lösungen in kleinen farblosen Blättchen ab, ebenso erhält man es durch Sublimation in dem Naphtalin ähnlichen Blättchen. Ganz rein ist es geruchlos und geschmacklos; es ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht

(1) Transactions of the royal society of Edinburgh XXII, Part III, 681; Chem. Soc. J. XV, 44; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 294; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862; 459; Chem. Centr. 1862, 747; Rép. chim. pure IV, 392.

Steinkohlentheeröl.

flüchtig, im Wasserbade verflüchtigt es sich langsam, bei höheren Temperaturen sublimirt es rascher. Es schmilzt bei 213°, beim Erkalten blätterig-krystallinisch erstarrend; bei höherer Temperatur destillirt es unzersetzt über. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslicher in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen. Alkalien wirken nicht auf es ein; Schwefelsäure löst es unter grüner Färbung und Bildung einer Sulfosäure; Salpetersäure wirkt selbst mäfsig verdünnt rasch auf es ein; Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte. Die bei seiner Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_{28}H_{10}$ (1) sehr genau überein (2). — Das Anthracen wird durch kalte Salpetersäure nur wenig angegriffen; kocht man es einige Tage lang mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., so erhält man eine harzige Masse, welche bei Anwendung einer Säure von 1,4 spec. Gew. rasch, aber leicht unrein erhalten wird. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol gereinigt, wobei man sie aus ersterem in röthlichgelben langen seideartigen Nadeln, aus letzterem in kürzerer und gedrungenerer Form erhält; dieser Körper, welchen Anderson *Oxanthracen* nennt und ihm die Formel $C_{28}H_8O_4$ beilegt, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, etwas löslicher in Benzol. In siedender Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. löst sich das Oxanthracen unverändert auf; ebenso in kalter concentrirter Schwefelsäure. Es sublimirt beim Erhitzen ohne Zersetzung in langen Nadeln und kann ohne Zersetzung über Aetzkalk destillirt werden. — Wird das Oxanthracen lange Zeit mit Salpetersäure, unter zeit-

(1) Es ist dies dieselbe Formel, welche Fritzsche (vgl. Jahresber. f. 1858, 440) für eine als neu beschriebene Substanz gefunden hat; Fritzsche und Anderson (vgl. in der S. 676 angef. Abhandl.) haben sich überzeugt, dafs die von ersterem beschriebene Substanz wirklich Anthracen ist. — (2) Dumas hatte für das Anthracen die Formel $C_{30}H_{12}$ aufgestellt.

Steinkohlentheeröl.

weisem Zusatz von rauchender Salpetersäure gekocht, so bildet sich eine harzige Masse, welche nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen als ein Gemenge von Oxanthracen mit *Dinitroxanthracen*, $C_{28}H_6(NO_4)_2O_4$, erkannt wurde, und welch letzteres, durch Erhitzen des Gemisches mit wenig Alkohol, beim Abkühlen der Lösung als rothes, wenig krystallinisches Pulver sich abscheidet. Aus der von dem genannten Gemenge abgegossenen Salpetersäure und den Waschflüssigkeiten erhält man beim Abdampfen eine gelbe krystallinische Säure, die *Anthracensäure*, welche sich leicht in Wasser löst, mit Ammoniak und Kali krystallisirbare Salze liefert und Blei- und Barytsalze fällt. — Bringt man eine dünne Schichte von Anthracen zugleich mit einer mit Brom gefüllten Schale unter eine Glasglocke, zerreibt die nach 1 bis 2 Tagen aus dem Anthracen entstandene Masse, setzt sie nochmals der genannten Einwirkung des Broms aus, wiederholt dies so lange noch Brom aufgenommen wird, und löst die resultirende braune Masse in Benzol, so erhält man beim Abkühlen dieser Lösung das *Hexabrom-Anthracen*, $C_{28}H_{10}Br_6$, in Krystallen, welche aus Benzol oder Aether umkrystallisirt werden, wobei man sie in kleinen harten weifsen körnigen, anscheinend rhombischen Krystallen erhält. Diese lösen sich nur wenig in Alkohol, Aether und Benzol. Salpetersäure wirkt wenig auf sie ein; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie zersetzt. Bei 176° färben sich die Krystalle braun und bei 182° schmelzen sie unter Freiwerden von Brom. Behandelt man die Krystalle mit weingeistigem Kali, am besten bei gelinder Wärme, so schwellen sie auf, färben sich schwefelgelb und die Lösung enthält dann Bromkalium. Durch Abwaschen, Trocknen und Umkrystallisiren des gelben Productes erhält man es in langen gelben seideglänzenden Nadeln, deren Analyse die Formel $C_{28}H_8Br_4$ (vielleicht $C_{28}H_8Br_2, Br_2$) ergab. Die Substanz ist wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heifsem Alkohol, Aether oder Benzol (von letzterem lösen erst mehr als 100 Th.

nur 1 Th. der Substanz). Sie schmilzt bei 238° unter theilweiser Zersetzung zu einer dunkelgefärbten Masse. — Chlor wird schon in der Kälte leicht von dem Anthracen absorbirt, bei raschem Zuleiten unter Temperaturerhöhung, reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff und Zusammenbacken des Anthracens, bei langsamem und nicht zu lange andauerndem Zuleiten des Chlorstroms ist das Hauptproduct *Anthracen-Dichlorid*, $C_{28}H_{10}Cl_2$, welches man durch Lösen der bei der genannten Einwirkung erhaltenen Masse in Benzol beim Abkühlen in stahlig gruppirten langen Nadeln erhält, die sich nur wenig in Aether, leicht in Alkohol lösen, beim Krystallisiren aus letzterem aber leicht etwas Chlorwasserstoff verlieren. Durch Zersetzen dieser Verbindung mittelst alkoholischer Kalilösung, oder auch durch kurze Zeit andauernde Einwirkung eines raschen Chlorstroms auf Anthracen erhält man das in Alkohol, Aether und Benzol lösliche, aus letzterem in kleinen harten Schuppen krystallisirende *Chloranthracen*, $C_{28}H_9Cl$. Beim Ueberleiten von Chlor über heifs gehaltenes Anthracen wird es sehr reichlich unter starker Chlorwasserstoffentwickelung absorbirt, und je nach der Dauer der Einwirkung werden sehr verschiedene, schwierig zu scheidende Producte erhalten. Bei achttägiger Einwirkung von Chlor erhielt Anderson ein halbfestes Product, zum gröfsten Theil in kaltem Aether löslich und bei dem Verdunsten dieser Lösung zuerst eine ölige Chlorverbindung, welche bei Behandlung mit weingeistigem Kali mehr als eine krystallinische Substanz liefert, und dann Krystalle ausscheidet, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol lösen und bei der Analyse der unwahrscheinlichen Formel $C_{28}H_9Cl_5$ entsprechende Zahlen ergaben. Möglicherweise waren die Krystalle ein Gemenge.

Steinkohlentheeröl.

Bei der Gewinnung von Nitrobenzol aus Steinkohlentheeröl erhielt Larroque eine mit schwarzem zähem Oel verunreinigte, feste, von Ihm für Pikrinsäure gehaltene Verbindung. Durch wiederholtes Lösen in heifsem Wasser,

Filtriren durch befeuchtetes Papier, Pressen und Krystallisiren aus Alkohol stellten A. Riche und Ch. Burdy (1) daraus lange dunkelgelbe Nadeln dar, von der Formel $C_{12}H_9N_3O_{12}$. Beim Trocknen im leeren Raum werden dieselben röthlich, brüchig und entsprechen dann der Formel $C_{12}H_7N_3O_{10}$; die nicht getrocknete Verbindung ist demnach $C_{12}H_7N_3O_{10} + 2\,HO$. Sie entwickelt mit Kali in der Kälte kein Ammoniak, ist ziemlich leicht in der Siedhitze in Wasser und in Alkohol löslich, schmeckt nicht bitter, schmilzt und sublimirt, indem nur wenig Kohle bleibt. Mit Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure bildet sie krystallisirbare, nicht weiter untersuchte Verbindungen. Metallsalze werden davon gefällt; die Silber- und Bleiverbindung sind krystallisirbar und explodiren beim Erhitzen.

Erdharz von Baku.

T. Petersen (2) beschreibt ein in der Nähe von Baku vorkommendes, als Beleuchtungsmaterial verwendbares Erdharz. Dasselbe ist braun, wachsweich, vom spec. Gew. 0,903, dem Schmelzpunkt 79° und gröſstentheils löslich in Aether, Benzol und Terpentinöl. Die von Fritsch ausgeführte Analyse gab in 100 Th.:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
82,14	13,62	2,61	1,63.

Bei der trockenen Destillation liefert es 81,82 pC. Paraffin und Oel und 13,82 Gase und Wasser bei 4,36 pC. kohligem Rückstand.

Terpentinöl.

F. Mahla (3) findet, daſs das Rotationsvermögen des käuflichen amerikanischen Terpentinöls von 14° bis 20° nach rechts schwankt. Ein Oel mit dem Rotationsvermögen von 19°,5 lieferte bei der Destillation mit Wasser eine zuerst übergehende Portion von dem Drehungsvermögen 22°,5 und einem etwas niedrigeren Siedepunkt (146-155°);

(1) Bull. soc. chim. 1861, 14; im Ausz. Rép. chim. pure III, 269; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 272. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 82. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXII, 107.

der zuletzt übergehende Antheil besaſs ein Drehungsvermögen von 16°,38 und einen höheren Siedepunkt (154°-157°).

Berthelot (1) hat durch Behandlung von Terpin (sog. Terpentinölhydrat) mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure eine von Ihm *Terpilen-Dibromhydrat* genannte krystallisirbare Verbindung von der Formel $C_{20}H_{16}$, 2 HBr erhalten. Dieselbe entspricht der von Deville (2) in analoger Weise dargestellten Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl.

Aetherisches Oel der Matricaria chamomilla.

G. Bizio (3) hat die Zusammensetzung und das Verhalten des früher schon von Bornträger (4) analysirten Kamillenöls näher untersucht. Das schönblaue Oel erstarrt bei — 20°, wird mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure grün, mit concentrirter Schwefelsäure röthlichgelb, mit Chlor gelblichweiſs und zähe. Mit Jod verdickt es sich und wird rothbraun, mit Brom entsteht eine elastische braune, in Alkohol unlösliche, in Aether theilweise lösliche Masse. Wasserstoff im Entstehungszustand oder Schwefelwasserstoff sind ohne Einwirkung. Der Siedepunkt des Oels steigt von 240° auf 300°, bei welcher Temperatur es sich zersetzt, indem ein harziger Rückstand bleibt. Das übergegangene Oel scheint nur wenig verändert. Zweifach-schwefligs. Kali bildet mit dem Oel keine Verbindung. Aus der Lösung in Aether scheiden sich beim Einleiten von Ammoniak Krystalle in sehr geringer Menge ab; das übrige Oel bleibt unverändert. Salzs. Gas erzeugt unter Erhitzung eine braune klebrige Masse, aus welcher durch Destillation ein Oel erhalten wird, welches in der Zusammensetzung von dem ursprünglichen kaum abweicht. Auch durch schmelzendes Kalihydrat wird das Oel nur wenig verändert. Durch Destil-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXI, 463; Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 376; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 315. — (2) Jahresber. f. 1849, 448. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 292; Rép. chim. pure III, 457. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 243.

lation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man ein fast farbloses, nach Steinöl riechendes Oel, von der Formel $C_{20}H_{16}$. Das Kamillenöl enthält aufserdem die Elemente des Wassers. Bizio giebt dafür die Formel $5\,C_{20}H_{16}$, $3\,H_2O_2$ oder $2\,C_{20}H_{16} + 3\,(C_{20}H_{16}, H_2O_2)$. Das durch Einwirkung von Phosphorsäure entstehende Oel, $C_{20}H_{16}$, bildet mit salzsaurem Gas eine Verbindung, welche der Formel $5\,C_{20}H_{16} + HCl$ entspricht, von welcher Bizio aber annimmt, sie sei ein Gemenge verschiedener polymerer Kohlenwasserstoffe, von welchen nur ein Theil mit Salzsäure verbindbar ist. Auch besitzt die Salzsäureverbindung keinen constanten Siedepunkt. Bizio erwähnt noch, dafs das ätherische Oel des Ingwers (1) (*Zingiber officinale*) und des Porsches (2) (*Ledum palustre*) dieselbe Zusammensetzung wie das Kamillenöl haben. (Vgl. auch d. f. Abh.)

Aetherisches Oel des Ledum palustre.

A. Fröhde (3) hat das früher schon von Willigk (4) analysirte ätherische Oel von *Ledum palustre* einer Untersuchung unterworfen. Das röthlichgelbe, sauer reagirende, stark nach dem blühenden Kraut riechende Oel ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und setzt auch bei starker Abkühlung kein festes Stearopten ab. Mit starker Kalilauge behandelt giebt es an diese, neben kleinen Mengen von Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, eine ölartige, durchdringend nach der Pflanze riechende Säure ab, für welche Fröhde die Formel $C_{16}H_{10}O_8$ als wahrscheinlich aufstellt, wonach dieselbe zu dem ebenfalls in Ledum palustre vorhandenen Ericinon $C_{16}H_8O_4$ (5) in einer einfachen Beziehung stehen würde. Der mit Kalilauge sich nicht verbindende Theil des Porschöls liefert bei der Rectification im Wasserstoffstrom einen bei etwa 160° siedenden Antheil von der Zusammensetzung des Terpentinöls, $C_{20}H_{16}$. Bei 240 bis 242° geht ein sauerstoff-

(1) Papousek, Jahresber. f. 1852, 624. — (2) Buchner, Jahresber. f. 1856, 626. — (3) J. pr. Chem. LXXXII, 181; im Ausz. Rép. chim. pure III, 483. — (4) Jahresber. f. 1852, 686. — (5) Jahresber. f. 1859, 584.

haltiges Oel von der Zusammensetzung des Ericinols, $C_{20}H_{16}O_2$, über (1).

Stearoptene aus Petersilienwasser und Wachholderspiritus.

J. Wandesleben (2) hat ein aus destillirtem Petersilienwasser und ein anderes aus Wachholderspiritus abgeschiedenes Stearopten analysirt. Letzteres war in Octaëdern krystallisirt. Er berechnet für das Petersilien-Stearopten die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ und für das Wachholder-Stearopten $C_{12}H_{14}O_{12}$. Der hohe Sauerstoffgehalt spricht nicht für die Richtigkeit der Analyse.

Menthacampher.

Oppenheim (3) hat einen aus Japan stammenden Menthacampher untersucht, welcher in kleinen Krystallen vorkommt, die manchmal mit Bittersalz gemengt sind. Er schmilzt bei 36°, siedet bei 210° und dreht die Polarisationsebene des Lichts nach Links; $[\alpha] = 59,6$. In Wasser löst er sich nur wenig, leicht aber in Alkohol, Aether, Steinöl, Schwefelkohlenstoff und in einigen concentrirten Säuren, wie Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure. Wasser und Alkalien scheiden ihn aus den Lösungen in Säuren wieder ab; erwärmt man aber diese Lösungen in zugeschmolzenen Röhren, so erhält man nachstehende Verbindungen. Essigsäurehydrat und Essigsäureanhydrid bilden damit bei 150° eine dickliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche die Polarisationsebene nach Links dreht und bei 222 bis 224° siedet. Ihre Formel ist $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Durch alkoholische Kalilösung entsteht daraus wieder Menthacampher. Die Verbindung mit Buttersäure, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$, siedet bei 230 bis 240°; der bei 100° entstehende Chlorwasserstoffsäureäther, $C_{20}H_{19}Cl$, zersetzt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 685 ff.; f. 1853, 573. — (2) N. Jahrb. Pharm. XVI, 82. — (3) Compt. rend. LIII, 379 (Berichtigung LIII, 483); Instit. 1861, 299; J. pharm. [3] XL, 295; Bull. soc. chim. 1861, 97; Rép. chim. pure IV, 14; Ann. Ch. Pharm. CXX, 350; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 628; J. pr. Chem. LXXXV, 311; Chem. Centr. 1862, 208; Chem. Soc. J. XV, 24.

sich beim Sieden und ist identisch mit einem von Walter durch Behandlung von Menthacampher mit Phosphorsuperchlorid erhaltenen Körper. Natrium bildet mit dem Campher eine glasige, in Alkohol lösliche, durch Wasser zersetzbare Verbindung. Der Menthacampher ist hiernach ein einatomiger Alkohol, aus der Reihe des Acrylalkohols. Oppenheim nennt ihn, wegen der Analogie mit Borneol, Menthol und die Atomgruppe $C_{20}H_{19}$ Menthyl. Das Menthen (welches zu Menthol in derselben Beziehung steht, wie Aethylen zum Aethylalkohol) bildet mit Brom leicht zersetzbare Substitutionsproducte. Aus einfach-gebromtem Menthen, $C_{20}H_{17}Br$, entsteht durch Behandlung mit Silberoxyd nicht Borneol, sondern ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{16}$. — Gorup-Besanez (1) fand in dem japanischen Menthacampher 13,6 pC. Bittersalz. Nach dem Abdestilliren zeigte er den Siedepunkt 213° und die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_2$, wie sie schon festgestellt war.

Bezüglich einer Untersuchung von Flückiger (2) über die Löslichkeit von Harzen, Zucker und Gummi mit Rücksicht auf Extractdarstellung verweisen wir auf die Abhandlung.

Storax. A. Kovalevsky (3) hat gefunden, daſs der flüssige Storax des Handels einen Theil des Styrols in der Form von Metastyrol enthält, welches letztere nach Blyth und Hofmann (4) auch bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Styrol sich bildet. Aus dem in kaltem Alkohol unlöslichen Theil des durch Destillation vom Styrol und durch Natronlauge von Zimmtsäure befreiten Storax erhielt Kovalevsky durch Destillation ein farbloses, nach Styrol und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 245; Dingl. pol. J. CLXI, 399. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 55; N. Jahrb. Pharm. XVI, 357. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXX, 66; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 127; Rép. chim. pure IV, 273. — (4) Berzelius' Jahresber. XXVI, 652.

Terpentin riechendes Product, welches bei 150 bis 200° in eine beim Erkalten zähflüssige Masse verwandelt wurde. Diese gab durch Auswaschen mit Alkohol (auf 500 Grm. Storax 8 bis 14 Grm.) reines Metastyrol, $C_{16}H_8$. Kovalevsky vermuthet, das Metastyrol finde sich fertig gebildet auch in anderen harzartigen Körpern, namentlich im Drachenblut, aus welchem sich nach Glenard und Boudault (1) durch Destillation Styrol gewinnen läfst.

Guajakharz.

Hlasiwetz (2) hat, gemeinschaftlich mit v. Gilm, den schon im Jahresber. f. 1859, 514 vorläufig erwähnten krystallisirbaren Bestandtheil des Guajakharzes näher untersucht. Er nennt denselben *Guajakharzsäure*, um ihn von der Guajaksäure Thierry's zu unterscheiden. Man kann die Säure, aufser nach dem früher angegebenen Verfahren, auch auf folgende Weise darstellen. Man kocht das gepulverte Harz $^1/_2$ Stunde mit Kalkmilch und erschöpft den unlöslichen getrockneten Rückstand in einem Verdrängungsapparat mit heifsem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der Rückstand in warmer Natronlauge von 1,3 spec. Gew. gelöst, wo beim Erkalten das durch Pressen und Umkrystallisiren aus natronhaltigem Wasser zu reinigende Natronsalz anschiefst. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird am besten aus concentrirter Essigsäure umkrystallisirt. Sie bildet dann spröde, concentrisch gruppirte Nadeln, welche farb- und geruchlos sind, sich an der Luft nicht verändern und zwischen 75 bis 80° schmelzen. Die reine Säure wird in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid grasgrün (nicht blau); sie färbt sich mit Chlorwasser weder blau noch grün und in wässeriger Emulsion mit rauchender Salpetersäure nicht blau. Die Analyse führte zu der Formel $C_{40}H_{26}O_8$. Mit

(1) Berzelius' Jahresber. XXIV, 622 u. XXV, 855. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 266; Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 463; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 499; J. pr. Chem. LXXXVI, 363; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 641; J. pharm. [3] XLI, 88; Rép. chim. pure IV, 18.

Guajakharz. Basen bildet die Guajakharzsäure neutrale und saure Salze; die der Alkalien sind krystallisirbar, die Salze der alkalischen Erden und schweren Metalloxyde sind amorphe Niederschläge. Die neutralen Salze sind nur beständig bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, mit Wasser gekocht zerfallen sie in saure Salze. Das neutrale Kalisalz, $C_{40}H_{24}K_2O_8$, $2 H_2O_2$ oder $C_{40}H_{24}K_2O_8$, $3 H_2O_2$ (je nach der Bereitung) krystallisirt aus Weingeist in Schuppen und verliert das Wasser bei 100°. Das saure Kalisalz, $C_{40}H_{25}KO_8$, H_2O_2, bildet sich beim Kochen des neutralen mit verdünntem Alkohol oder beim Vermischen einer weingeistigen Lösung der Säure mit kohlens. Kali und Lösen des Niederschlags in wässerigem Weingeist. Es ist ein krystallinischer Niederschlag, der bei 120° das Wasser verliert. Das neutrale Natronsalz, $C_{40}H_{24}Na_2O_8$, $2 H_2O_2$, bildet glänzende Krystallblättchen, welche bei 120° wasserfrei werden. Das saure Natronsalz ist $C_{40}H_{25}NaO_8$, H_2O_2. Das neutrale Barytsalz, $C_{40}H_{24}Ba_2O_8$ (bei 160°), bildet sich durch Zersetzung des neutralen Kalisalzes mit Chlorbaryum. In Ammoniak ist die Säure nur wenig löslich; sie wird durch Salmiak aus der Lösung in Kali gefällt. Versetzt man eine Lösung von Guajakharzsäure in Schwefelkohlenstoff tropfenweise mit Brom, bis die Flüssigkeit sich braun färbt, verdampft zur Trockne und löst den mit kaltem Weingeist gewaschenen Rückstand in heifsem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten die Säure $C_{40}H_{22}Br_4O_8$ in lockeren farblosen Nadeln. Chlor verhält sich ähnlich, nur ist das Product nicht rein zu erhalten; ebenso entsteht mit Phosphorsuperchlorid ein caoutschucähnlicher, schwer zu reinigender Körper. Beim raschen Erhitzen destillirt die Guajakharzsäure zum grofsen Theil unverändert; destillirt man sie langsamer, so erhält man ein gelbes öliges Destillat, ein Gemenge von Guajacol mit Pyroguajacin (1),

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 491 ff.

aus welchem letzteres in Krystallen sich absetzt. In einer Lösung von Pyroguajacin in heifser Kali- oder Natronlauge bilden sich beim Erkalten haarförmige Krystalle oder irisirende Blättchen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure den Formeln $C_{38}H_{21}KO_6 + 1^1/_2 H_2O_2$ und $C_{38}H_{21}NaO_6 + H_2O_2$ entsprechen. Die Lösung dieser Verbindungen giebt mit salpeters. Silber einen sich rasch schwärzenden Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet das Pyroguajacin eine gelbe, beim Erwärmen röthlich, dann grün, zuletzt dunkelblau werdende Lösung. Wasser fällt daraus ein dunkelblaues Pulver, während die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Die blaue Färbung tritt bei Zusatz von etwas Braunstein schon in der Kälte mit Schwefelsäure ein. Mit Chlor färbt sich eine alkoholische Lösung von Pyroguajacin beim Erwärmen schmutzigroth, mit Eisenchlorid grün.

Galbanum.

P. Mössmer (1) hat unter der Leitung von Hlasiwetz eine Untersuchung des Galbanums angestellt. Bei der Destillation des Galbanums mit Wasser erhält man etwa 7 pC. eines flüchtigen Oels, welches nach der Rectification farblos ist, bei 160° siedet und das spec. Gew. 0,8842 bei 9° hat. Es dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts, mit der spec. Drehkraft = 0,1857 und dem Brechungsexponenten = 1,4542. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{16}$; mit Salzsäure bildet es wie die anderen isomeren Glieder der Gruppe eine krystallisirbare Verbindung. Der Rückstand von der Destillation des Galbanums mit Wasser besteht aus einer harzigen Masse und einer trüben, gummöse und extractive Körper enthaltenden Flüssigkeit. (Das Destillat dieser letzteren mit Schwefelsäure gab ein Silbersalz, dessen Zusammensetzung der einer Verbindung von gleichen Aeq.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 257; Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 477; J. pr. Chem. LXXXVI, 159; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 512; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 678; Rép. chim. pure III, 462; IV, 228.

Galbanum. propions.- und essigs. Silber entspricht.) Durch Kochen der harzartigen Masse mit Kalkmilch und Fällen des Filtrats mit Salzsäure wurde ein honiggelbes, in Alkohol und Aether lösliches Harz erhalten, dessen Analyse 71,93 bis 72,05 pC. Kohlenstoff und 8,0 bis 8,2 pC. Wasserstoff ergab. Mit alkoholischer Salzsäure auf 100⁰ erhitzt liefert es als Zersetzungsproduct das von Sommer (1) schon unter den Producten der trockenen Destillation des Galbanums beobachtete Umbelliferon. Destillirt man das gereinigte Galbanumharz, so erhält man, neben wenig Wasser, ein grünblaues aromatisches Oel, welches nach kurzer Zeit fast ganz zu krystallinischem Umbelliferon erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser entspricht es der Formel $C_{12}H_4O_4$. Durch die Einwirkung von Brom entsteht daraus ein krystallinisches, in heifsem Alkohol aber nicht in Wasser lösliches Substitutionsproduct $C_{12}H_2Br_2O_4$. Das neben Umbelliferon übergehende, durch Wasser und verdünnte Kalilauge von diesem zu trennende dickflüssige Oel liefert durch wiederholte Rectification ein prachtvoll blaues, bei 289⁰ siedendes Oel, welches in Alkohol löslich, in Alkalien unlöslich ist, durch Brom verharzt, mit alkoholischer Eisenchloridlösung grün und mit Salpetersäure gelbroth wird. In einer Kältemischung wird es nur dickflüssig. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{40}H_{30}O_2$. Destillirt man es mit Natrium, so geht ein farbloses, bei 254⁰ siedendes Oel über von der Formel $C_{40}H_{30}$. Durch Destillation des blauen Oels mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht ein gelbliches, bei 250 bis 253⁰ siedendes Oel, für welches Mössmer die Formel $C_{80}H_{58}O_2$ findet. Das blaue Oel, $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}O_2$, liefse sich hiernach als ein Alkohol, das mit Phosphorsäure entstehende als ein Aether, $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{29}\\C_{40}H_{29}\end{matrix}\right\}O_2$, und das mit Natrium erhaltene als das Hydrür, $C_{40}H_{29}$, H, betrachten.

(1) Jahresber. f. 1859, 574.

Caoutschouc und Guttapercha.

G. Williams (1) hat seine Untersuchungen über die Producte der trockenen Destillation von Caoutschouc und Guttapercha, deren Resultate nach vorläufigen Mittheilungen schon im Jahresberichte f. 1860, S. 494, besprochen wurden, jetzt ausführlicher veröffentlicht.

Farbstoffe. Indigo.

G. und A. Schlieper (2) haben die noch wenig bekannten Oxydationsproducte der Indigblau-Schwefelsäure untersucht und gefunden, daſs dieselbe in vollkommenster Analogie mit dem Indigblau als fast einziges Product ihrer Oxydation Isatin-Schwefelsäure bildet. Zur Darstellung der letzteren bedienten sich die Verf. einer besseren Sorte des käuflichen Indigcarmins, welcher durch Salpetersäure oder besser Schwefelsäure und saures chroms. Kali oxydirt wurde. 18 Th. Indigcarmin werden mit der gleichen Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, 1 bis 2 Th. Schwefelsäure zugesetzt und in die zum Sieden erhitzte Masse nach und nach etwa 1 Th. gepulvertes saures chroms. Kali eingetragen, so lange als noch Entfärbung stattfindet. Die Lösung wird nun rasch heiſs filtrirt, mit salpeters. Kali versetzt (wegen der schwereren Löslichkeit des Kalisalzes der Isatinschwefelsäure), der abgeschiedene Krystallbrei auf einem Filter gesammelt und durch Verdrängen mit wenig Wasser die dicke, dunkel gefärbte Mutterlauge davon getrennt, welche beim Abdampfen und Erkalten noch kleinere Mengen des Kalisalzes liefert. Das in Form eines bräunlich-gelben, schweren, sandigen Krystallpulvers erhaltene rohe isatinschwefels. Kali kann durch Umkrystallisiren von einem ihm hartnäckig anhängenden

(1) Chem. Soc. J. XV, 110, 121; J. pr. Chem. LXXXIII, 500. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 1; J. pr. Chem. 85, 496 im Ausz. Chem. Centr. 1862, 83; Rép. chim. pure IV, 276.

Indigo. harzartigen Körper nicht getrennt werden, und es schlugen die Verf. zur Reindarstellung der Säure und ihrer Salze ein anderes Verfahren ein. Es üben nämlich die Alkalien auf die isatin-schwefels. Salze dieselbe Wirkung, aus wie auf das Isatin. Während letzteres dabei unter Wasseraufnahme in Isatinsäure übergeht, werden die orangeroth gefärbten Lösungen der Salze der einbasischen Isatinschwefelsäure in die hellcitrongelb gefärbten Salze der zweibasischen Isatinsäure-Schwefelsäure übergeführt, und wie aus Isatinsäure durch Säuren das Isatin wieder regenerirt wird, so erfolgt durch stärkere Mineralsäuren die Ueberführung der gelben Isatinsäure-Schwefelsäure in die orangerothe Verbindung beim Erwärmen sogleich, in der Kälte nach einiger Zeit. Die erwähnten Reactionen lassen sich nun zur Reindarstellung der gepaarten Schwefelsäureverbindungen benutzen. Man löst das unreine isatinschwefels. Kali heifs in Barytwasser, setzt von letzterem bis zur fast vollständigen Entfärbung der Lösung zu und fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, wobei mit dem kohlens. Baryt alle harzartigen Verunreinigungen abgeschieden werden. Die klare blafsstrohgelbe Lösung enthält ein Gemenge von zweibasisch-isatinschwefels. Kali und zweibasisch-isatinschwefels. Baryt; wird der Baryt möglichst genau mit Schwefelsäure ausgefällt, so erhält man eine orangerothe Lösung des einbasischen Kalisalzes, welches durch Abdampfen und Krystallisiren daraus gewonnen werden kann. Sättigt man die Lösung dagegen heifs mit so viel Salzsäure, als nöthig ist das Kali zu binden, so scheidet die dunkel orangefarben werdende Lösung nach und nach, besonders beim Erwärmen fast plötzlich, voluminöse, mennigrothe, glänzende Krystallschüppchen von *einbasisch-isatinschwefels. Baryt*, $BaO, C_{16}H_4NO_3, 2\ SO_3 + 3\ aq.$, ab. Die Verwandtschaft der Isatinschwefelsäure zum Baryt überwiegt diejenige der stärksten Säuren, eine Lösung von Chlorbaryum oder salpeters. Baryt wird durch die freie Säure gefällt. Das Salz ist unlöslich in Alkohol,

Indigo.

wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser; die Lösung ist hellgelb gefärbt. Das *einbasisch-isatinschwefels. Kali*, $KO, C_{16}H_4NO_3, 2 SO_3 + 2$ aq., bildet kleine goldgelbe Nadeln, ein schweres sandiges Pulver bildend; es ist unlöslich in Alkohol, löst sich in etwa 20 Th. kaltem, leichter in heifsem Wasser, daraus träge krystallisirend. Es kann ohne Veränderung zu erleiden mit concentrirter Salzsäure gekocht werden. Das Salz verliert erst bei ziemlich hoher Temperatur sein Krystallwasser vollkommen, wie überhaupt alle Salze der einbasischen Isatinschwefelsäure ihr Krystallwasser meist erst über 100° verlieren und ohne Zersetzung bis zu 180° und darüber erhitzt werden können. Vermischt man eine heifs gesättigte Lösung des Kalisalzes mit dem zwei- bis dreifachen Volum einer concentrirten Chlornatriumlösung, so scheiden sich in der Ruhe hochrothe tafelförmige Krystalle des *Natronsalzes*, $NaO, C_{16}H_4NO_3, 2 SO_3 + 4$ aq. ab, welche sich schwerer wie das Kalisalz in Wasser lösen. Der *einbasisch-isatinschwefels. Kalk*, $CaO, C_{16}H_4NO_3, 2 SO_3 + 2$ aq., erhalten durch Vermischen einer Lösung des Natronsalzes mit überschüssigem Chlorcalcium, krystallisirt in kleinen glänzenden goldgelben Nadeln, welche sich ziemlich schwer, doch leichter wie das Barytsalz in Wasser lösen. Vermischt man eine Lösung des Natronsalzes mit einer salpetersauren Silberlösung, so scheidet sich langsam das *Silbersalz*, $AgO, C_{16}H_4NO_3, 2 SO_3 + 2$ aq., in harten nadelförmigen, honiggelben Krystallen ab, welche sich schwer in Wasser lösen. Das *einbasisch-isatinschwefels. Ammoniak*, $NH_4O, C_{16}H_4NO_3, 2 SO_3 + 2$ aq., erhält man durch Umsetzung anderer Salze der Isatinschwefelsäure mit einem Ueberschufs eines Ammoniaksalzes, in welchem das resultirende Salz schwer löslich ist, oder auch durch Versetzen der Lösung der freien Säure mit überschüssiger Chlorammoniumlösung. Das Salz krystallisirt in glänzenden hochgelben Nadeln, welche sich leicht in Wasser lösen. — Die Salze der zweibasischen Isatinschwefelsäure bilden sich, wie schon bemerkt, durch Ein-

Indigo. wirkung der Alkalien auf die einbasischen Salze; es werden bei dieser Reaction 2 Aeq. Wasser aufgenommen, von welchen das eine in die Constitution der Säure selbst eintritt, das andere als basisches Wasser durch andere Metalloxyde ersetzt werden kann. Die genannte Ueberführung der einbasischen in die zweibasische Säure vermögen alle freien Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur zu bewirken, sobald sie im Ueberschufs angewendet werden; setzt man eine ungenügende Menge der Alkalilösung zu, so erfolgt eine tief dunkelrothe, in manchen Fällen schmutzig violette Färbung, welche, obgleich vorübergehend, doch anzeigt, dafs noch eine intermediäre Verbindung existiren mufs. Kohlens. Alkalien bewirken ebenfalls die Ueberführung. Es ist nicht gelungen, die der Isatinsäure entsprechende Verbindung zu isoliren, indem sie aus den zweibasischen Salzen abgeschieden in kurzer Zeit von selbst, sofort aber beim Erwärmen wieder in die einbasische Säure übergeht. Der *zweibasisch-isatinschwefels. Baryt*, $2\,BaO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 6$ aq., wird erhalten durch Lösen des einbasischen Barytsalzes in kochendem Barytwasser und Entfernen des Barytüberschusses durch Kohlensäure. Die schwach gefärbte Lösung liefert beim Abdampfen oder Erkalten leuchtend citrongelbe, glänzende, zolllange, seideartige Nadeln, welche sich leichter als das einbasische Salz in Wasser lösen und unlöslich in Alkohol sind. Das *zweibasisch-isatinschwefels. Kali*, $2\,KO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 2$ aq., wird aus dem Barytsalz durch doppelte Zersetzung mit neutralem schwefels. Kali erhalten; es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten langsam in harten glänzenden durchsichtigen Prismen von wachsgelber Farbe, welche sich leicht in Wasser lösen und ihr Krystallwasser erst bei 140 bis 150° verlieren. Das *zweibasische Bleisalz*, $2\,PbO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 3$ aq., wird durch Vermischen einer concentrirten Lösung des gelben Kalisalzes mit einem Ueberschufs einer ebenso concentrirten Lösung von essigs. Bleioxyd gewon-

nen; es krystallisirt in feinen glänzenden dunkelgelben Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen. Beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd scheidet sich das schwer lösliche *zweibasische Silbersalz*, 2 AgO, $C_{16}H_5NO_4$, 2 SO_3 + 3 aq., in kleinen, concentrisch vereinigten voluminösen Nadeln aus, welche nach dem Trocknen eine schwammige leichte blafsgelbe Masse darstellen. Das Salz verliert sein Krystallwasser erst über 100°. Das *zweibasisch-isatinschwefels. Ammoniak* entsteht bei längerem Kochen von Isatinschwefelsäure mit überschüssigem Ammoniak, oder beim Zersetzen des zweibasischen Barytsalzes durch schwefels. Ammoniak. Die Lösung des Salzes trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer kaum krystallinischen gummiähnlichen gelben Masse ein. — Die *einbasische Isatinschwefelsäure*, $C_{16}NH_4O_3$, 2 SO_3HO + 4 aq., läfst sich im freien Zustande leicht durch Zersetzung des rothen Barytsalzes (vgl. S. 690) mittelst Schwefelsäure darstellen. Man erhält eine baryt- und schwefelsäurefreie Lösung von orangerother Farbe und sehr saurem Geschmacke, welche beim Eindampfen zum Syrup zu einer etwas klebrigen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die im Vacuum über Schwefelsäure schliefslich zu einer gelben, seideartig glänzenden krystallinischen Masse eintrocknet, welche sich an der Luft nicht verändert. Bei 100° verliert die Säure leicht ihr Krystallwasser. Die Säure löst sich in Alkohol schwieriger wie in Wasser, sie ist unlöslich in Aether, Benzol und verwandten Körpern. Die Isatinschwefelsäure hat eine grofse Verwandtschaft zu den Basen und treibt selbst stärkere Mineralsäuren aus ihren Verbindungen aus. Die Säure wird durch Schwefelsäure wie durch Salpetersäure selbst beim Erhitzen nicht zersetzt; Königswasser oder ein Gemisch von Salzsäure und chlors. Kali zersetzen die Säure langsam in der Wärme unter Bildung von Chloranil; Chlor scheint die wässerige Lösung der Säure fast nicht zu verändern. Durch Einwirkung von

Indigo. Ammoniakgas auf die alkoholische Lösung der Säuren wurden klebrige dunkelbraunrothe Körper, wahrscheinlich Amidverbindungen erhalten. Die Isatinschwefelsäure wird durch Jodwasserstoffsäure nicht reducirt, wohl aber durch ein Gemisch von Zink mit Salz- oder Schwefelsäure, wobei die Säure vollkommen entfärbt wird. Schwefelwasserstoff und besonders Schwefelammonium reduciren die Säure ebenfalls, die dabei entstehenden Producte werden am besten in der folgenden Weise isolirt. Eine ziemlich concentrirte Lösung der Isatinschwefelsäure (1 Th. Säure auf 5 bis 6 Th. Wasser) wird schwach mit Ammoniak übersättigt, die Hälfte ihres Volums Schwefelammonium zugefügt und bis zum Sieden erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit von gelöstem Schwefel braun färbt und stark nach Ammoniak riecht. Man fügt nach und nach bis zum bleibenden Schwefelwasserstoffgeruch, Schwefelammonium zu der kochenden Flüssigkeit, kocht so lange noch eine Spur Ammoniak entweicht und filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Die erhaltene neutrale blafsrothe Lösung besteht fast nur aus dem Ammoniaksalze einer neuen Säure, der *Hydrindinschwefelsäure*. Da dieselbe in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt und in die rothgefärbte *Indinschwefelsäure* übergeht, so ist es zweckmäfsig, das Ammoniak bei Abschlufs der Luft in einem Kolben wegzukochen. Beim Abdampfen der Lösung bis zum Syrup erstarrt dieser zu einem weifsen Krystallbrei, welchen man mit wenig eiskaltem Wasser anrührt, auf ein Filter bringt und mit geringen Mengen kalten Wassers die anhängende Mutterlauge (1) verdrängt, wo dann fast reines *hydrindin-schwefels. Ammoniak* als weifses Krystallpulver auf dem Filter bleibt. Durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mittelst Chlorbaryum erhält

(1) Diese Mutterlauge enthält andere Körper, welche aber den Reactionen nach im Zusammenhang mit der Indinschwefelsäure stehen.

Indigo.

man das in letzterem schwer lösliche Barytsalz, BaO, $C_{16}H_6NO$, 2 SO_3 + 4 aq.; als ein nach dem Trocknen leichtes, aus glänzend weifsen Schüppchen bestehendes Krystallpulver. Zersetzt man das Barytsalz mittelst Schwefelsäure und verdampft die Lösung, so erhält man die freie Hydrindinschwefelsäure, $C_{16}H_6NOSO_3$, SO_3HO, als strahlig-krystallinische, sehr sauer schmeckende, an der Luft sich etwas röthlich färbende Masse, welche sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und nicht in Aether löst. Die Salze der Hydrindinschwefelsäure sind fast alle leicht löslich. — Versetzt man hydrindinschwefels. Baryt heifs mit überschüssigem kohlens. Kali, filtrirt unter Luftabschlufs rasch ab und setzt die wasserklare Lösung in flachen Gefäfsen der Luft aus, so färbt sich die Oberfläche derselben fast momentan schön roth und überzieht sich mit dicken krystallinischen Häuten von carminrother Farbe und wenn man durch Abnehmen derselben oder Umrühren die Oberfläche oft erneuert, so ist in wenigen Stunden die ganze Menge der Hydrindinschwefelsäure in *indinschwefels. Kali* verwandelt worden. Hydrindinschwefels. Baryt mit verdünntem Ammoniak übergossen und unter häufigem Umrühren der Luft ausgesetzt geht bald in prachtvoll rothgefärbten indinschwefels. Baryt über. Die genannte Oxydation geht nicht allein in alkalischer, sondern auch, obgleich langsam, in neutraler, ja selbst saurer Lösung vor sich. Vermischt man eine alkalische Lösung der Hydrindinschwefelsäure mit Kaliumeisencyanid, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem rothen Brei von indinschwefels. Kali, während Ferrocyankalium in Lösung bleibt. Dieselbe Reaction erfolgt durch vorsichtigen Zusatz von unterchlorigs. Natron. Hydrindinschwefels. Salze mit Salpetersäure oder Königswasser erwärmt gehen vollständig in indinschwefels. Salze über, ebenso verwandelt sich die freie Säure mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt in Indinschwefelsäure. Durch Behandeln der Mutterlaugen von dem hydrindinschwefels. Baryt mit heifser

Indigo. Salpetersäure haben G. u. A. Schlieper gröfsere Mengen des indinschwefels. Baryts dargestellt. Dieses Salz, welchem die Formel BaO, $C_{16}H_5NO_2$, 2 SO_3 + 2 HO zukommt, erhält man in der zuletzt angegebenen Weise, als ein dunkel-rothbraunes, aus feinen Nadeln bestehendes leichtes Pulver; durch Oxydation des hydrindinschwefels. Baryts an der Luft gewinnt man es als feurig carminrothes, fein krystallinisches Pulver. Dasselbe ist ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in Chlorbaryum, Alkohol und in kalter Salzsäure, Essigsäure und Salpetersäure. Das *indinschwefels. Kali*, KO, $C_{16}H_5NO_2$, 2 SO_3 + 5 HO, wird je nach der Darstellung als carminrother voluminöser Niederschlag, oder in fast metallisch glänzenden verfilzten Nadeln von tief-dunkelrother Farbe erhalten. Trocken bildet das Salz eine leichte Masse, dessen Pulver eine der zerriebenen Cochenille ähnliche Farbe zeigt. Durch Vermischen einer Lösung der freien Indin-Schwefelsäure mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd erhält man das *indinschwefels. Silberoxyd*, AgO, $C_{16}H_5NO_2$, 2 SO_3, in kleinen braunrothen voluminösen Nadeln. Zersetzt man den indinschwefels. Baryt durch Schwefelsäure, so erhält man eine tief-dunkelrothe Lösung von Indinschwefelsäure, welche durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann. Die Säure ist schwer löslich in Alkohol, Aether fällt die alkoholische Lösung in rothen Flocken. Die wässerige Lösung färbt Wolle und Seide scharlachroth. Die Säure scheint fast mit allen Metalloxyden lösliche Salze zu bilden. Beim trockenen Erhitzen der Salze sublimirt eine schön rothe krystallinische Substanz. Durch Einwirkung der Alkalien wird die Farbe der Indinschwefelsäure verändert, unzweifelhaft in Folge einer derjenigen analogen Umwandlung, durch welche Isatin in Isatinsäure, einbasische Isatinschwefelsäure in die zweibasische verwandelt wird (1). Schwe-

(1) Es entsteht hierbei vielleicht Florindin-Schwefelsäure.

felwasserstoff reducirt die Indinschwefelsäure zu Hydrindinschwefelsäure, entsprechend der Gleichung: $C_{16}H_5NO_2SO_3$, $SO_3HO + 2HS = C_{16}H_6NOSO_3, SO_3HO + 2S + HO$. — Wird bei der Reduction der Isatinschwefelsäure durch Schwefelammonium (vgl. S. 694), nach der Entfernung des Schwefels statt einzudampfen sofort ein Ueberschuſs von Aetzbaryt zugesetzt, durch Kochen alles Ammoniak vertrieben, durch Kohlensäure der Ueberschuſs des Baryts entfernt und die klare gelbliche Lösung stark eingedampft, so erhält man nach mehrtägigem Stehen derselben weiſse Krystallkrusten, welche beim Umkrystallisiren harte farblose glänzende Krystalle lieferten, deren Zusammensetzung der Formel $BaO, C_{16}H_8NO_3, 2SO_3 + 5HO$ entspricht. Die in diesem Salze enthaltene neue Säure, welche G. u. A. Schlieper vorläufig *Leucindinschwefelsäure* nennen, hat demnach die Zusammensetzung der Hydrindinschwefelsäure + 2 Aeq. Wasser; sie wird durch Zersetzen des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure beim Eindampfen als weiſse krystallinische Masse erhalten, welche stark sauer schmeckt, sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst. Die alkalischen Lösungen derselben werden weder durch den Sauerstoff der Luft, noch durch Oxydationsmittel roth gefärbt. Salpeters. Silberoxyd giebt mit dem Barytsalze keine Fällung, nach Ammoniakzusatz entsteht ein weiſser flockiger, beim Erwärmen braun werdender Niederschlag; essigs. Bleioxyd bewirkt keine Fällung. Beim Eintrocknen des mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten Barytsalzes entsteht indinschwefels. Baryt. Erwärmen mit Kalilauge bewirkt keine Veränderung.

Flechtenstoffe.

O. Hesse (1) hat verschiedene Flechtensäuren, (Evern-, Erythrin-, Usnin- und Roccellsäure) einer genaueren Unter-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 297; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 513; Rép. chim. pure IV, 121.

Flechtenstoffe. suchung unterworfen. — Die *Evernsäure*, für die Hesse die Formel $C_{34}H_{16}O_{14}$ bestätigt, erhielt Er, nach dem Verfahren von Stenhouse (1), in wechselnder Menge aus *Evernia prunastri* (gesammelt bei Dresden, Göttingen oder Greifswalde). Die Säure bildet weifse kugelige Krystallaggregate, welche bei 164° schmelzen. Das Barytsalz hat (bei 100°) die von Stenhouse gefundene Formel $C_{34}H_{15}BaO_{14} + HO$. Die von Letzterem durch Kochen der Evernsäure mit Baryt erhaltene *Everninsäure*, $C_{18}H_{10}O_8$, läfst sich nach Hesse unmittelbar aus *Evernia prunastri* (wenn dieselbe reich an Evernsäure ist) darstellen, indem man das verdampfte klare wässerige Decoct der Flechte mit Salzsäure vermischt, die nach einiger Zeit ausgeschiedene Säure aus Weingeist krystallisirt und dann die ammoniakalische Lösung mit Thierkohle entfärbt. Sie bildet der Benzoësäure ähnliche Krystalle, schmilzt bei 157°, löst sich kaum in kaltem, leicht in siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid violett. Aus der bräunlichgelben Lösung in 10 Th. erwärmter concentrirter Salpetersäure scheidet sich bei Zusatz von Wasser (in der Lösung bleibt Oxalsäure) eine neue, der Styphninsäure ähnliche Säure ab, welche Hesse *Evernitinsäure* nennt. Sie bildet lange, dünne, hellgelbe Prismen oder (durch Salzsäure abgeschieden) ein weifses Pulver, löst sich nur wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Aether und färbt die Haut gelb. Für das in orangerothen Nadeln krystallisirende, verpuffende Kalisalz stellt Hesse als wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_7(NO_4)_3K_2O_4 + 4\,HO$ auf. Beim Kochen der Evernsäure mit Baryt entsteht neben Everninsäure und Kohlensäure auch Orcin, wie schon Stenhouse angiebt.

Für den in der *Roccella fuciformis* enthaltenen Flech-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 756.

Flechtenstoffe.

tenstoff behält Hesse den ursprünglich von Heeren gewählten Namen *Erythrin* bei; Schunck hatte denselben *Erythrinsäure* genannt. Der Auszug der Flechte mit Kalkmilch giebt auf Zusatz von Salzsäure, zweckmäfsiger durch Einleiten von Kohlensäure, einen weifsen Niederschlag, aus welchem man durch gelindes Erwärmen mit Alkohol, Entfärben mit Thierkohle und Vermischen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung das Erythrin gewinnt. Hesse berechnet für dasselbe aus seiner Analyse (bei 100°) die (schon von Strecker (1) angedeutete) Formel $C_{56}H_{30}O_{28}$. Lufttrocken ist dasselbe $C_{56}H_{30}O_{28} + 4\,HO$, im Exsiccator getrocknet $C_{56}H_{30}O_{28} + HO$. Es bildet weifse kugelige Massen, schmilzt bei 137°, ohne wieder krystallinisch zu erstarren, zersetzt sich erst über 200°, löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, reagirt neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett. Das Erythrin löst sich in Alkalien oder alkalischen Erden, aber nur aus den frisch bereiteten Lösungen kann dasselbe durch Kohlensäure oder Salzsäure ausgefällt werden. Die alkalisch reagirende Lösung in Magnesiahydrat giebt mit essigs. Blei einen weifsen Niederschlag, dessen Bleigehalt der Formel $C_{56}H_{26}Pb_4O_{28} + 4\,HO$ entspricht. Bei Gegenwart von wasserhaltigem Aether löst sich das Erythrin bei tropfenweisem Zusatz von Brom als *Quadribromerythrin*, $C_{56}H_{26}Br_4O_{28} + 4\,HO$, welches beim Verdunsten in kugeligen weifsen Krystallaggregaten erhalten wird. Die sauer reagirende alkoholische Lösung desselben wird durch essigs. Blei gefällt und zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von gebromtem Pikroerythrin und zweifach-gebromtem orsellins. Aethyl. Gut getrocknetes Erythrin entwickelt beim Kochen mit wenig Natronlauge reichlich Kohlensäure; Säuren erzeugen dann in der Lösung einen krystallinischen Niederschlag, der meistens aus einem Gemenge

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 763.

Flechtenstoffe.

von Erythrin und Orsellinsäure, $C_{16}H_8O_8$, besteht. Die letztere schmilzt bei 176°, unter Bildung von Kohlensäure und Orcin; ihre Lösung wird durch Bleizucker unter Zusatz von Ammoniak amorph gefällt, mit Eisenchlorid färbt sie sich purpurviolett. Durch Einwirkung von Brom auf Orsellinsäure wurde *Tribromorcin*, $C_{14}H_5Br_3O_4$, erhalten, welches aus Weingeist und verdünnter Essigsäure umkrystallisirt röthlichweifse Prismen bildet und bei 98° schmilzt. Hält man Erythrin mit 10 Th. Alkohol einige Zeit (bei 80 bis 90 Grm. Erythrin 6 Stunden) im Sieden und vermischt dann die Lösung mit 3 Vol. kochenden Wassers, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei von *orsellins. Aethyl*, $C_{16}H_7(C_4H_5)O_8$, welches in dünnen Blättchen oder langen Nadeln krystallisirt, bei 132° schmilzt, bei 127°,5 krystallinisch erstarrt und in heifsem kohlens. Natron ohne Zersetzung sich löst. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von orsellins. Aethyl in Aether bildet sich *dichlororsellins. Aethyl*, $C_{16}H_5Cl_2(C_4H_5)O_8$, welches aus Alkohol in dünnen Prismen krystallisirt, bei 162° schmilzt und bei 159°,5 erstarrt. Das in analoger Weise entstehende *dibromorsellins. Aethyl*, $C_{16}H_5Br_2(C_4H_5)O_8$, schmilzt bei 144°, erstarrt bei 138° und giebt mit Bleizucker in alkoholischer Lösung einen weifsen Niederschlag von der Formel $C_{20}H_8Br_2Pb_2O_8$. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf orsellins. Aethyl entsteht, unter Gasentwickelung, Oxalsäure und bei vorsichtigem Verfahren ein bei 60° schmelzbarer, krystallinischer Körper, für welchen Hesse (unter der Voraussetzung, dafs er stickstofffrei sei) die Formel $C_{16}H_{10}O_{12}$ berechnet. — *Pikroerythrin* (Heeren's Erythrinbitter, Kane's Amarythrin) bildet sich, aufser durch Kochen mit Alkohol, auch (neben Orcin und brauner harziger Substanz) durch Zersetzung des Erythrins mit Kalk oder Baryt. Am leichtesten gewinnt man es aus der Mutterlauge des orsellins. Aethyls, indem man dieselbe verdampft, die gebildeten Krystalle prefst, trocken mit Aether schüttelt, die Lösung verdunstet und den Rück-

stand mit heifsem Wasser behandelt, welches das Pikroerythrin aufnimmt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, bildet es bei 158° schmelzbare weifse Krystallmassen, welche wasserfrei und nach der Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$ zusammengesetzt sind, oder verwitternde sternförmig gruppirte Nadeln, deren Wassergehalt der Formel $C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO$ entspricht. Die schwach sauer reagirende Lösung wird von essigs. Blei nur bei Zusatz von Ammoniak gefällt; sie reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht und färbt sich mit Eisenchlorid purpurviolett. Das Pikroerythrin differirt in der Zusammensetzung von dem Salicin um C_2H_2; mit dem Arbutin ist es isomer; aber es zerfällt nicht mit Emulsin und spaltet sich mit Kalihydrat bei 240° unter Wasserstoffentwickelung in Kohlensäure, Essigsäure und Orcin, wonach es also, ebenso wie das Arbutin, dem Salicin nicht homolog ist. Bei Gegenwart von Aether wird das Pikroerythrin durch Brom in amorphes *Dibrompikroerythrin*, $C_{24}H_{14}Br_2O_{14}$, verwandelt. — Erwärmt man *Orcin* mit concentrirter Schwefelsäure auf 60 bis 80°, sättigt dann die verdünnte schwarze Flüssigkeit mit kohlens. Blei und verdampft das Filtrat rasch im Wasserbad, so erhält man eine Krystallmasse, die hauptsächlich aus Orcin besteht. Entfernt man dieses durch Digestion mit Aether, so bleibt ein Rückstand, dessen Lösung in heifsem Wasser, mit kohlens. Blei behandelt und filtrirt, nach einigen Stunden *basisch-orcinschwefels. Blei*, $C_{14}H_6Pb_2S_4O_{16} + 2\,PbHO_2 + 9\,HO$, in bräunlichen perlmutterglänzenden rectangulären Blättchen absetzt. Die Mutterlauge von diesen Krystallen liefert ein zweites Salz in mikroscopischen Prismen von der Formel $C_{14}H_6Pb_2S_4O_{16} + PbHO_2 + 6\,HO$. Hesse vergleicht die Orcinschwefelsäure mit der Disulfohydrochinonsäure und die Orsellinsäure (Orcinkohlensäure) mit der Carbohydrochinonsäure, unter Aufstellung nachstehender Formeln, welche indessen keine Wahrscheinlichkeit für sich haben :

Flechtenstoffe.

Orcinschwefelsäure	*Disulfohydrochinonsäure*	*Orsellinsäure*	*Carbohydrochinonsäure.*
$\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_4O_4''\\S_2O_4''\\S_2O_4''\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H\\C_{14}H_6O_4''\\S_2O_4''\\S_2O_4''\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O_4\\C_2O_2''\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4\\C_2O_2''\\H\end{matrix}\right\}O_2.$

Gegen die Homologie dieser Säuren spricht der Umstand, daſs ihre Zersetzungsproducte, Orcin und Hydrochinon, unter sich nicht homolog sind.

Das (nach Lamy (1) mit Phycit identische) bei 120° schmelzende *Erythroglucin*, $C_8H_{10}O_8$, zerfällt mit Kalihydrat auf 220° erhitzt unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure, entsprechend der Gleichung : $C_8H_{10}O_8 = 2\,C_4H_4O_4 + H_2$. Für die von Berthelot (2) aus Erythroglucin und Weinsäure dargestellte Verbindung berechnet Hesse (3) als wahrscheinlicher die Formel $C_{64}H_{50}O_{82}$ ($= 2\,C_8H_{10}O_8 + 6\,C_8H_6O_{12} - 6\,HO$) und für das Kalksalz die Formel $C_{64}H_{41}Ca_9O_{82} + 6\,HO$. Aus dem Pikroerythrin entsteht das Erythroglucin nach der Gleichung : $C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO = C_8H_{10}O_8 + C_2O_4 + C_{14}H_8O_4$. Aus der Lösung von Erythroglucin in concentrirter Schwefelsäure erhält man in ähnlicher Weise wie mittelst Orcin (siehe S. 701) amorphes syrupartiges *erythroglucinschwefels. Blei*, $C_{16}H_{11}Pb_3S_6O_{28} + 12\,HO$, welches beim Uebergieſsen mit Alkohol krystallinisch und wasserfrei wird. Das Baryt- und Kalksalz der Erythroglucinschwefelsäure (welche nach der Gleichung $2\,C_8H_{10}O_8 + 3\,S_2H_2O_8 = C_{16}H_{14}S_6O_{28} + 12\,HO$ entsteht) enthalten 6 Aeq. Wasser (6 HO). Beide sind leicht löslich in Wasser, selbst zerflieſslich, und nicht krystallisirbar. — Die *Roccellsäure*, deren chemische Verhältnisse bisher sehr ungenügend ermittelt waren, wird aus der *Roccella tinctoria* auf folgenden Wegen gewonnen. 1) Man erschöpft die Flechte im Verdrängungsapparat mit Aether, destillirt den Aether ab und löst den grünlich-weiſsen Rückstand in der Siede-

(1) Jahresber. f. 1857, 505. — (2) Jahresber. f. 1857, 507. — (3) Vgl. Chem. Centr. 1861, 858.

Flechtenstoffe.

hitze in möglichst wenig Boraxlösung. Aus dem Filtrat scheidet sich fast weifse Roccellsäure ab. Die neben viel Roccellsäure auch Orcin enthaltende Mutterlauge wird mit Salzsäure versetzt und die gefällte Säure wieder in Borax gelöst. Durch Lösen in Aether oder Alkohol und Entfärben mit Thierkohle, oder Umkrystallisiren aus heifser Salpetersäure erhält man die Säure rein. 2) Man behandelt die Flechte zuerst mit Kalkmilch, dann heifs mit verdünnter Salzsäure, zuletzt mit warmer verdünnter Natronlauge. Der letzte grünlich-braune alkalische Auszug wird mit Salzsäure übersättigt, die abgeschiedenen Flocken durch Decantiren ausgewaschen, in Wasser vertheilt und kurze Zeit mit Chlor behandelt, zur Zerstörung der grünnen Substanzen. Nach dem Auswaschen mit Wasser krystallisirt man die Säure unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol um. 3) Man extrahirt die Flechte mit verdünntem Ammoniak und fällt das Filtrat mit Chlorcalcium (wo Erythrin gelöst bleibt). Der Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt und die Säure wie oben (unter 2) behandelt, oder man krystallisirt sie aus Alkohol, entfärbt dann die Lösung in wenig warmer Natronlauge durch Chlor, fällt heifs mit Salzsäure und krystallisirt nochmals aus Alkohol oder Aether. Die Roccellsäure hat die Formel $C_{34}H_{32}O_8$. Sie bildet weifse Prismen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in Alkalien oder alkalisch reagirenden Salzen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung erleidet sie keine Zersetzung; mit Kalihydrat erfolgt bei 260° nur partielle Zersetzung; eben so wenig zeigen concentrirte Mineralsäuren (mit Ausnahme der rauchenden Salpetersäure) eine zersetzende Wirkung. Die Säure schmilzt bei 132° und erstarrt wieder bei 108°. Bei etwa 200° verflüchtigt sich ein Theil, ein anderer Theil geht in Anhydrid über. Die Roccellsäure verbindet sich leicht mit den Alkalien, aber die Salze sind schwer rein zu erhalten; die übrigen Salze sind meist unlöslich in Wasser und Alkohol und werden durch Fällung des roccells. Ammoniaks

Flechtenstoffe.

mit dem betreffenden Metallsalz erhalten. Das Barytsalz ist $C_{34}H_{30}Ba_2O_8$; das Kalksalz $C_{34}H_{30}Ca_2O_8 + 2HO$; das Bleisalz $C_{34}H_{30}Pb_2O_8 + PbHO_2 + 2HO$; das Silbersalz $C_{34}H_{30}Ag_2O_8$; das *roccells. Aethyl*, $C_{34}H_{30}(C_4H_5)_2O_8$, ist ein blaſsgelbes, in Wasser unlösliches, durch Ammoniak nicht zersetzbares Oel. Das *Roccellsäureanhydrid*, $C_{34}H_{30}O_6$, bildet sich leicht beim Erhitzen der Säure auf 280°; es ist ölartig, neutral, leicht löslich in Aether und heiſsem Alkohol; mit Alkalien erhitzt verwandelt es sich in Roccellsäure, mit Ammoniak, wie es scheint, in eine halbflüssige Aminsäure. Erhitzt man Roccellsäure mit überschüssigem Anilin auf 180 bis 200°, so bleibt eine schwarze, in Berührung mit Alkohol theilweise krystallisirende Masse. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Verbindung ist *Roccellphenylamid*, $C_{58}H_{42}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2\\ C_{34}H_{30}O_4\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heiſsem Alkohol und in Aether, neutral, schmilzt bei 53°,3 und destillirt in höherer Temperatur ohne einen Rückstand zu lassen. Die Roccellsäure gehört nach Hesse der Säurereihe $C_{2n}H_{2n-2}O_8$ an; sie ist homolog mit der Oxalsäure.

Hesse unterscheidet als *Alpha-* und *Beta-Usninsäure* zwei nur im Schmelzpunkt von einander abweichende Säuren, für welche Er die Formel $C_{36}H_{18}O_{14}$ berechnet. Die *Alpha-Usninsäure* erhält man aus *Ramalina calicaris (var. fraxinea* und *chaumatica)* durch Behandeln der Flechte mit Kalkmilch und Erhitzen des mit Salzsäure übersättigten Auszugs zum Sieden, wo sich die Säure krystallinisch ausscheidet. Sie wird mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und der ungelöste Theil aus heiſser Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt. Die Säure bildet schwefelgelbe, bei 203° schmelzende Nadeln. Das Kalisalz, $C_{36}H_{17}KO_{14} + 6HO$, krystallisirt aus der Lösung der Säure in heiſsem concentrirtem kohlens. Kali in weiſsen Blättern, welche bei 130° den Wassergehalt

Flechtenstoffe.

verlieren. Für das von W. Knop (1) analysirte Kupfersalz berechnet Hesse die Formel $C_{38}H_{17}CuO_{14}$. Die *Beta-Usninsäure* erhält man aus der *Cladonia rangiferina* durch Behandeln der mit lauwarmem Wasser abgewaschenen Flechte mit verdünnter Natronlauge und Fällen der braungelben Lösung mit Salzsäure. Der getrocknete schwarze Niederschlag wird mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol übergossen, wo die Säure ungelöst bleibt. Sie wird aus starkem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie unterscheidet sich, wie schon erwähnt, von der aus *Ramalina calicaris* erhaltenen Säure nur durch den Schmelzpunkt, der bei 175° liegt. — Hesse schliefst seine Abhandlung mit Betrachtungen über die Zusammensetzung der Cetrarsäure, der Chrysophansäure und des Physodins. Er vermuthet, die Cetrarsäure sei $C_{18}H_8O_8$, die Chrysophansäure sei $C_{20}H_8O_6$ und mit Alizarin verwandt (das sich indessen durch Schmelzen der Chrysophansäure mit Kalihydrat nicht bildet) und das Physodin (2) sei $C_{20}H_{10}O_{14}$.

O. Hesse (3) erhielt bei einem Versuch, aus der *Parmelia ceratophylla var. physodes* das Physodin Gerding's (4) darzustellen, einen neuen, von Ihm *Ceratophyllin* genannten Körper. Behandelt man die Flechte mit verdünnter Kalkmilch, so giebt das gelbliche Filtrat mit Salzsäure keine Fällung; wird aber die (namentlich auf *Betula alba* gewachsene) Flechte vorher mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit Kalkwasser angerührt, so giebt die Lösung mit Salzsäure einen gelblichgrauen Niederschlag. Behandelt man diesen kochend mit 45procentigem Alkohol und kocht dann den ungelösten Antheil mit concentrirtem wässerigem kohlens. Natron, so setzt die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit beim Erkalten das Ceratophyllin ab,

(1) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 114. — (2) Jahresber. f. 1856, 686. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 365; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 150. — (4) Jahresber. f. 1856, 686.

Flechtenstoffe.

welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen ist. Es krystallisirt in weifsen Prismen, ist leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, Ammoniak, Kali und Kalkwasser. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalk blutroth und wird bei einem Ueberschufs des letzteren wieder farblos. Die Krystalle schmelzen bei 147°, erstarren zwischen 136 und 138° und sublimiren leicht in dünnen farblosen Blättchen. Die Zusammensetzung ist nicht ermittelt; Hesse vermuthet aber eine Verwandtschaft des Ceratophyllins mit orsellins. Aethyl.

H. Gaultier de Claubry (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um das von Stenhouse (2) vorgeschlagene Verfahren, den Orseille-Flechten den farbstoffgebenden Körper durch Maceriren mit Kalkmilch zu entziehen, auf seine Anwendbarkeit zu prüfen. Er findet (was sich aus den Eigenschaften der Lecanorsäure und der ihr verwandten Flechtenstoffe erklärt), dafs durch Kalkmilch der farbstoffgebende Körper leicht und vollständig entzogen werden könne, dafs aber bei einer länger als eine Stunde dauernden Einwirkung des Kalks der Niederschlag, welcher durch Salzsäure in dem Filtrat hervorgebracht wird, mit der Dauer der Maceration abnimmt, während in demselben Verhältnifs die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit sich mit Ammoniak stärker färbt. Erhitzt man die Flechten mit Kalkmilch zum Sieden, so giebt das Filtrat schon nach 3 bis 4 Minuten mit Säuren einen braunen Niederschlag, welcher mit Ammoniak keine Orseille liefert. Phosphors.- und kohlens. Alkalien, Borax und insbesondere ätzende Alkalien bewirken die Umwandlung der farbstoffgebenden Flechtensubstanz sehr rasch.

(1) Compt. rend. LII, 1252; LIII, 22; Rép. chim. appliquée III, 318; Dingl. pol. J. CLXI, 453; J. pr. Chem. LXXXIV, 128. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 750.

Chrysophansäure.

H. Grothe (1) beobachtete bei der Darstellung von Chrysophansäure aus den Wurzeln von *Rheum pyramidalis* nach dem Verfahren von Schlofsberger und Döpping (2), dafs das von Erythroretin, Phäoretin und Gerbstoff befreite Extract nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers bei längerem Stehen sechsseitige Säulen von Chrysophansäure absetzte. Die klaren Krystalle verwitterten an der Luft zu einem gelben Pulver, schmolzen bei 156° und waren in Wasser unlöslich, aber löslich in warmem Weingeist. Auch in *Rumex patientia, -palustris, -acutus, -aquaticus* und *-hydrolapathum* ist nach Grothe Chrysophansäure enthalten, von welcher Er glaubt, dafs sie mit dem gelben Farbstoff von *Polygonum fagopyrum* verwandt sei.

Luteolin.

P. Schützenberger und A. Paraf (3) haben das Luteolin, den Farbstoff des Waus, analysirt. Sie stellen dasselbe dar durch Erschöpfen der Pflanze mit Alkohol, Fällen des Auszugs mit Wasser und Erhitzen des Niederschlags mit Wasser auf 250° in einem stählernen Apparat, an dessen Wände sich beim Erkalten nadelförmige gelbe Krystalle ansetzen, welche zweimal aus überhitztem Wasser umkrystallisirt werden. Für das krystallisirte lufttrockene Luteolin berechnen Schützenberger und Paraf die Formel $C_{24}H_{10}O_{12} + HO$, für das über Schwefelsäure getrocknete $C_{24}H_{10}O_{12}$, für das bei 150° getrocknete $C_{24}H_8O_{10}$ und für die aus alkoholischer Lösung durch Bleizucker gefällte Bleiverbindung $C_{24}H_8O_{10} + 2\,PbO$. Beim Erhitzen des Luteolins mit wasserfreier Phosphorsäure auf 200° entsteht

(1) Pogg. Ann. CXIII, 190. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 12; Berzelius' Jahresber. XXV, 678; über die Darstellung der Chrysophansäure aus *Parmelia parietina* nach Rochleder vgl. Jahresber. f. 1855, 493. — (3) Compt. rend. LII, 92; Instit. 1861, 48; Rép. chim. pure III, 185; Bull. soc. chim. 1861, 18; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 189; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 184; J. pr. Chem. LXXXIII, 868; Chem. Centr. 1861, 271.

ein rother, in Ammoniak mit violetter Farbe löslicher Körper. Bei längerem Erhitzen mit Ammoniak löst es sich vollständig mit dunkelgelber Farbe und diese Lösung hinterläfst beim Eintrocknen einen dunkeln Rückstand, welcher nicht mit Kalk, wohl aber mit Aetzkali Ammoniak entwickelt. Schützenberger und Paraf scheinen von F. Moldenhauer's (1) Mittheilungen über das Luteolin keine Kenntnifs zu haben; sie geben an, dieser Farbstoff sei bis jetzt noch nicht analysirt worden.

Curcumagelb. Nach H. Ludwig (2) setzt sich aus dem rothbraunen, durch Wasserzusatz gelb werdenden weingeistigen Auszug der Curcumawurzel nach dem Vermischen mit Boraxlösung, Salzsäure und Wasser über Nacht ein rother harzartiger (boraxsäurefreier) Körper ab, der sich mit Ammoniak dunkler und mit einigen concentrirten Säuren intensiver roth färbt. Ludwig glaubt die Erhöhung der Farbe des Curcumagelbs durch Säuren und auch durch Borsäure beruhe eher auf einer Wasserentziehung, als auf einer chemischen Verbindung mit den Säuren.

Farbstoff des Sanddorns. P. Bolley (3) hat Untersuchungen über den Farbstoff des Sanddorns (*Hippophaë rhamnoïdes*) mitgetheilt. Die ausgeprefsten und mit Wasser ausgekochten Beeren (wobei Kleesäure, Aepfelsäure, ein eigenthümliches Fett u. s. w. in Lösung gingen) wurden getrocknet mit heifsem Alkohol ausgezogen, die heifs filtrirte (nach dem Erkalten ein bräunlichgelbes, neben Farbstoff Fette und schleimige Substanzen enthaltendes Pulver absetzende) Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, der ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Ganze erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt, der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Schwefelbleiniederschlag mit heifsem Alkohol behandelt und so der Farbstoff ausgezogen. Es bleibt

(1) Jahresber. f. 1856, 684. — (2) Arch. Pharm. [2] CVI, 169. — (3) Dingl. pol. J. CLXII, 148; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 889.

dieser nach dem Verdunsten des Alkohols als braunrothe spröde, noch etwas Fett haltende Masse zurück und wird durch Behandlung mit Aether, absolutem Alkohol u. s. w. als gelbe Masse erhalten, in welcher Krystallelemente wahrnehmbar waren. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche zusammengenommen mit den Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen des Farbstoffs darthun, dafs derselbe identisch mit Quercetin ist. Quercitrin konnte im Laufe der Untersuchung nicht nachgewiesen werden.

Farbstoff des Orlean.

Bolley (1) hat vorläufige Mittheilungen über eine von Piccard ausgeführte Untersuchung über den Farbstoff des Orlean gemacht. Wird der Cayenne-Orlean zuerst mit Wasser ausgezogen, welches neben wenig Farbstoff fette Substanzen aufnimmt, und dann der getrocknete Rückstand mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung concentrirt, die beim Erkalten sich absetzende braune Masse nach dem Trocknen mit einer Lösung von kohlens. Natron aufgenommen, heifs filtrirt und mit Essigsäure versetzt, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, welcher nach dem Lösen in Weingeist, Fällen der Flüssigkeit durch eine Lösung von essigs. Bleioxyd in Weingeist, Zerlegen des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit, eine rothbraune, bei gewöhnlicher Temperatur harte, beim Erwärmen schmelzende Masse liefert, deren Analyse einen Gehalt von 75,29 C, 11,24 H und 13,47 O ergab. Es ist dies der bisher als Bixin bezeichnete Körper, welcher indessen durch Lösen in Weingeist und fractionirte Fällung durch essigs. Bleioxyd in einen krystallinischen, bei 60° schmelzenden, und einen terpentinartigen Körper zerlegt werden kann. Wird der durch Wasser erschöpfte Orlean nach dem

(1) Dingl. pol. J. CLXII, 189; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 887; Rép. chim. appliquée III, 419.

Trocknen mit Weingeist ausgezogen und der nach dem Verdunsten der erhaltenen Lösung bleibende Rückstand mit Aether behandelt, so erhält man theilweise eine Lösung, welche nach dem Verdunsten, Aufnehmen in Weingeist, Kochen unter Zusatz von Aetznatron bis zur Verjagung des Weingeistes, Schütteln mit Wasser und Aether, den in Aether löslichen, terpentinartigen Körper liefert und durch Sättigen der wässerigen natronhaltigen Lösung mit Kohlensäure, Sammeln des nach einiger Zeit sich absetzenden Niederschlags, Versetzen mit etwas salzsäurehaltendem Weingeist, Kochen mit Thierkohle und Verdampfen, die oben erwähnte krystallinische fette Säure ergiebt. Die natronhaltige, nur noch den Farbstoff enthaltende Lösung wurde durch Essigsäure völlig ausgefällt, der getrocknete Niederschlag in viel Aether aufgenommen, wo dann nach dem Verdunsten desselben ein amorpher, beim Zerreiben blutroth erscheinender, spröder, auch bei 100° starr bleibender Körper zurückblieb, welchen Piccard für den reinen Farbstoff des Orlean hält. Derselbe löst sich wenig in Aether und in kaltem Weingeist, leicht in heifsem Weingeist, aufserdem löst er sich in Benzol, alkalischen Flüssigkeiten, Seifelösung. Die concentrirten Lösungen sind schön roth, die verdünnten gelb; die weingeistige Lösung wird nicht von essigs. Baryt, wohl aber von weingeistigem essigs. Bleioxyd mit rother Farbe gefällt.

Catechu. Wird nach den Versuchen von Sacc (1) Catechu, welches in 4 Litern Wasser gelöst ist, mit Schwefelsäure (100 Grm. Säure von 66° B. mit 1 Liter Wasser) etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt, so tritt ein der salicyligen Säure ähnlicher Geruch auf und es bildet sich unter Abscheidung einer braunen Materie eine gelbe

(1) Compt. rend. LIII, 1102; Dingl. pol. J. CLXIII, 146.

Lösung, welche mit kohlens. Kalk gesättigt auf Zusatz von Alkohol 55 Grm. eines Gemenges von weins. Kalk und weins. Natron abscheidet; die davon abfiltrirte Lösung lieferte beim Verdampfen 370 Grm. Traubenzucker Die braune ausgeschiedene Masse (546 Grm. bei 100° getrocknet) ist leicht zerreiblich, unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, schwachen Säuren und Salzlösungen, wie auch in Salzsäure. Durch Salpetersäure wird sie vollständig zersetzt; Schwefelsäure von 66° B. löst sie vollständig. Von kohlens. Natron wird sie theilweise, von Aetznatron vollkommen aufgenommen, unter Bildung einer braunen, an der Luft durch Sauerstoffaufnahme purpurroth werdenden Lösung.

Rother Farbstoff aus Kreosot.

Erhitzt man, nach H. Kolbe und R. Schmitt (1), 1 Th. Oxalsäure, 1½ Th. Kreosot und 2 Th. concentrirte Schwefelsäure auf 140-150°, so wird der Inhalt der Retorte unter Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser nach 4-5 Stunden dunkelbraunroth. Nach dem Auskochen mit Wasser, welches viel Phenylschwefelsäure auflöst, hat man eine schwarzbraune, zu einem spröden Harze erstarrende Masse. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, schwer in kaltem, leichter löslich in kochendem Alkohol. Ammoniak und Kalilauge lösen sie mit prachtvoll purpurrother Farbe und beim Neutralisiren scheidet sie sich in orangefarbenen, in der Wärme harzartig werdenden Flocken wieder aus. Getrocknet ist die Verbindung prachtvoll orangeroth, dem gefällten Alizarin ähnlich. Sie schmilzt bei 80° und entwickelt dann Phenylalkohol. Die Analyse entspricht der Formel $C_{10}H_4O_2$ oder einem Multiplum derselben. Der Körper verliert bei der Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure oder mit Natriumamalgam die Farbe, ist aber in Verbindung mit

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 169; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 457; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 141.

Alkalien sehr beständig. Er scheint der Runge'schen Rosolsäure nahe zu stehen.

Holzfaser.

Terreil (1) beobachtete in einem Faſs, in welchem eine wässerige Lösung von Zucker nebst etwas Weinsäure, Hefe, färbender Substanz und Alkohol längere Zeit aufbewahrt worden war, die Bildung einer beträchtlichen Menge einer festen Substanz, welche bei näherer Untersuchung die wichtigsten Eigenschaften der Cellulose besaſs und welche Er als ein Umwandlungsproduct des Zuckers und der Weinsäure betrachtete. Pasteur (2) bemerkt hierzu, daſs diese Substanz nichts anderes sei, als Essigmutter (*Mycoderma aceti*), welche wie alle niederen Pflanzen eine groſse Menge Cellulose enthalte.

Schieſsbaumwolle (Pyroxylin).

Bezüglich einer Mittheilung von Ad. Martin (3) über die Schieſsbaumwolle, von welcher Er vier durch ihren Gehalt an NO_4 verschiedene Arten unterscheidet, wie über die Ursachen der Veränderungen der in der Photographie angewandten Collodien, müssen wir uns begnügen, auf die Abhandlung zu verweisen.

M. Bonet (4) beobachtete Selbstzersetzungen verschiedener Proben von Schieſsbaumwolle nach mehr-

(1) Bull. soc. chim. 1861, 110. Nach Leuchs (J. pr. Chem. LXXXII, 453) veranlaſst Weinsäure in porösen Substanzen bei Anwesenheit von Zucker und wenig Wasser die Bildung von Aether. Dieselbe findet z. B. statt, wenn mit Wasser vom gröſsten Theil ihres Zuckergehaltes befreite Rosinen in Ballen geformt bei + 18° unter eine Glasglocke gebracht werden; ebenso unter denselben Umständen bei Fichten- und Tannennadeln. Auch wenn Traubenzucker mit gefällter Kieselsäure gemengt, oder Baumwolle, die mit Zucker, Weinsäure und wenig Wasser imprägnirt ist, sich selbst überlassen bleiben, bildet sich Aether. — (2) Ebendas. S. 111. — (3) Rép. chim. appliquée III, 257. — (4) Compt. rend. LIII, 405; Dingl. pol. J. CLXII, 127; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 380; Rép. chim. pure IV, 15.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

jähriger Aufbewahrung im diffusen Licht. Die mittelst Salpeter und Schwefelsäure dargestellte Wolle zersetzte sich früher, als die mit Salpetersäure und Schwefelsäure bereitete. Aufser den von A. W. Hofmann (1) angegebenen Zersetzungsproducten (rothe Dämpfe, Oxalsäure und Gummi) fand Bonet noch Kohlensäure, Ameisensäure und, als wahrscheinlich, Cyan. Chevreul (2) und Pelouze (3) theilen mit, dafs Schiefsbaumwolle bei 10- bis 20jährigem Aufbewahren im Dunkeln vollkommen unverändert geblieben sei.

Luca (4) untersuchte ebenfalls die Producte der Selbstzersetzung der Schiefsbaumwolle. Die Wolle war in einem gut verschlossenen Schrank in einem Glas aufbewahrt und zersetzte sich im Sommer unter Entwickelung rother Dämpfe. Der teigartige, stark sauer reagirende (Oxalsäure enthaltende) Rückstand gab mit kaltem Wasser eine schwer zu filtrirende Emulsion. Das Filtrat entwickelte mit Schwefelsäure und Kupfer rothe Dämpfe, färbte sich mit Alkalien, aber nicht mit Jod, stark gelb und reducirte Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Ueber Schwefelsäure trocknete der Rückstand unter Verlust von etwa 38 pC. seines Gewichts zu einer weifsen, leicht zerreiblichen Masse ein, von welcher 14 pC. in Alkohol und 78 pC. in Wasser löslich waren. Die wässerige Lösung hinterliefs beim Verdunsten eine weifse, schwammige, sehr hygroscopische Substanz, welche sich nicht in Aether und nur theilweise in Alkohol löste. Der in Alkohol unlösliche Theil ist gummiartig, der darin lösliche Theil reducirt alkalische Kupferlösung. Durch Vermischen der wässerigen Lösung der veränderten Schiefsbaumwolle mit 8 Vol. Alkohol wurde ein flockiger Niederschlag erhalten, dessen Lö-

(1) Jahresber. f. 1860, 499. — (2) Compt. rend. LIII, 407; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 381. — (3) Instit. 1861, 297. — (4) Compt. rend. LIII, 298; Instit. 1861, 275; Dingl. pol. J. CLXII, 135; J. pr. Chem. LXXXV, 378; J. pharm. [3] XLI, 483.

sung in kaltem Wasser mit essigs. Blei einen Niederschlag gab.

Stärkmehl. J. J. Pohl theilt die Resultate von Versuchen mit, welche von W. Nossian (1) über das hygroscopische Verhalten mehrerer Stärkmehlarten angestellt worden sind. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs verschiedene Stärkmehlarten ein ungleiches Bestreben zeigen, aus der Atmosphäre Wasser anzuziehen. Die Waizenstärke ist am wenigsten, die Eichelstärke ist am meisten hygroscopisch, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, in welcher die Zahlen den Wassergehalt der Stärkmehlart in pC. angeben, welchen dieselbe bei einem längeren Aufenthalte (bei 17 bis 20°) in einer Atmosphäre von 73 oder von 100 pC. Feuchtigkeit aufnimmt :

	Stärkmehl aus :						
	Waizen	Roggen	Kartoffeln	Mais	Buchwaizen	Reis	Eicheln.
Wassergehalt in pC. (bei 73 pC. Feuchtigk. d. Atmosphäre)	6,94	10,01	10,33	10,53	10,85	10,89	11,96.
Wassergehalt in pC. (bei 100° Feuchtigk. d. Atmosphäre)	18,92	19,36	20,92	19,55	20,02	19,84	22,98.

Da ein Wassergehalt von 10 pC. der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2 HO, ein Wassergehalt von 18,18 pC. der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ + 4 HO entspricht, so scheint es, dafs diese Hydrate sich bilden, je nachdem das Stärkmehl mit Luft in Berührung ist, welche nur theilweise oder ganz mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Die meisten Stärkmehlarten nehmen in etwa 5 Tagen das Maximum an Wasser auf.

E. Lippmann (2) hat die Temperatur ermittelt, bei welcher die Kleisterbildung bei verschiedenen Stärkmehlarten stattfindet. Er bestimmte 1) die Temperatur, bei welcher ein Aufquellen der einzelnen Körnchen beginnt 2) die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung beginnt,

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 41; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 815; J. pharm. [3] XL, 158. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 51; Dingl. pol. J. CLXII, 450; im Ausz. J. pharm. [3] XL, 160; Chem. Centr. 1861, 859.

Stärkmehl.

(wo einzelne Körnchen nicht nur geplatzt, sondern auch in eine formlose Masse übergegangen sind); und 3) die Temperatur, bei welcher völlige Verkleisterung eintritt (wo die Mehrzahl der Stärkekörnchen innerhalb einiger Minuten in Kleister übergeht). Die Resultate sind :

Stärkmehl aus :	1) *Deutliches Aufquellen*	2) *Beginn der Verkleisterung*	3) *Verkleisterung*
Roggen	45°,0	50°,0	55°,0
Mais	50 ,0	55 ,0	62 ,5
Rofskastanien	52 ,5	56 ,25	58 ,75
Gerste	37 ,5	57 ,5	62 ,5
Kastanien (*C. vesca*)	52, 5	58 ,75	62 ,5
Kartoffeln	46 ,25	58 ,75	62 ,5
Reis	53 ,75	58 ,75	61 ,25
Arrow-root (*Ar. maculat.*) . .	50 ,0	58 ,75	62 ,5
Hermodatteln	—	61 ,25	65 ,0
Tapioka (*Jatr. utiliss.*) . . .	—	62 ,5	68 ,75
Zehrwurzel (*Ar. esculent.*) . .	45 ,0	63 ,75	68 ,75
Waizen	50 ,0	65 ,0	67 ,5
Arrow-root (*Marantha arundinacea*)	66 ,25	66 ,25	70 ,0
Sago (*Sagus Rumphii*) . . .	—	66 ,25	70 ,0
Buchwaizen	55 ,0	68 ,75	71 ,25
Eicheln	57 ,5	77 ,5	87 ,5

Beim ächten Sago und der Tapioka sind die Körnchen bereits aufgequollen oder auch theilweise verkleistert.

J. J. Pohl (1) hat über das Verhalten einiger Stärkmehlarten gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen Mittheilungen gemacht. Kartoffelstärkmehl, an welchem weder trocken, noch mit Alkohol befeuchtet, eine Schichtenbildung unter dem Mikroscop wahrzunehmen ist, zeigt dieselbe in dem Maſse deutlicher, als bei längerem Erwärmen mit wasserhaltigem Weingeist die Flüssigkeit wasserreicher wird. Mit Alkohol und Jodtinctur färbt sie sich braun und erst nach Zusatz von viel Wasser blau, indem dann die Schichten deutlich hervortreten. Durch Jodwasser oder

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 35; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 84, 94.

Stärkmehl. Jodtinctur gebläutes Kartoffelstärkmehl wird durch wiederholte Behandlung mit kaltem Wasser vollkommen entfärbt, sofern das Wasser alles Jod löst, welches dem Stärkmehl nur mechanisch adhärirt. Noch rascher bewirkt Alkohol die Entfärbung der Jodstärke, sofern derselbe das Jod leichter löst. Auch die Angabe von Duroy (1) über die Existenz einer farblosen Verbindung von Jod und Stärkmehl spricht nach Pohl nicht für eine chemische Verbindung beider, wie sich diefs auch aus Duroy's Berichtigung (2) seiner ersten Mittheilung ergiebt. Die Entfärbung des blauen Jodstärkmehls beim Erhitzen mit Wasser erklärt Pohl ebenfalls durch die vermehrte Lölichkeit des Jods in heifsem Wasser und durch die in der Wärme verringerte Anziehung. Die heifse Flüssigkeit ist bräunlich wie Jodwasser, beim Erkalten tritt, wenn nicht alles Jod verdampfte, die blaue Farbe wieder auf. Waizenstärkmehl wird unter gleichen Umständen vom Jod mehr rothviolett gefärbt und das adhärirende Jod ist mit Wasser leichter wegzuwaschen. Arrow-root von *Marantha arundinacea* färbt sich unter sonst gleichen Bedingungen am reinsten blau mit Jod und der aus diesem Stärkmehl gebildete Kleister erscheint als eine syrupartige, nach 24 Stunden zu einer Gallerte erstarrende Flüssigkeit.

Schönbein (3) hat sich ebenfalls gegen die von Baudrimont (4) gegebene Erklärung der Entfärbung der Jodstärkelösung beim Erhitzen ausgesprochen und folgende Versuche mitgetheilt. Mischt man gleiche Raumtheile gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, jede der Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, so bleibt das Gemisch, wenn es nicht abgekühlt wird, bräunlich, giefst man es in ein kaltes Gefäfs, so bläut es sich augenblicklich. Erhitzt man ein solches kaltes blaues Gemisch, so nimmt

(1) Jahresber. f. 1860, 501. — (2) Jahresber. f. 1860, 502. — (3) Vgl. in der S. 181 angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 501.

Stärkmehl.

es nahe beim Siedepunkt des Wassers eine bräunliche Färbung an, bei der Abkühlung wird es wieder blau. 20 Grm. der wässerigen Jodlösung in einem offenen Probirgläschen in siedendes Wasser gestellt, verloren erst nach 2 Stunden alles Jod, währenddem das gleiche Jodwasser mit Kleister gebläut durch Erwärmung in weniger als einer Minute entbläut wurde. Beim stundenlangen Erhitzen eines solchen Gemisches im verschlossenen Gefäfse bei 100° verliert es die Eigenschaft sich wieder zu bläuen, es reagirt schwach sauer und enthält Jodwasserstoffsäure. — Versuche, welche K. Kraut (1) angestellt hat, widersprechen ebenfalls den Angaben von Baudrimont. Wässerige Jodstärke, welche beim Erhitzen im offenen Rohr farblos wurde, entfärbte sich eben so rasch, als sie im zugeschmolzenen Rohr in das Wasserbad eingesenkt wurde; war sie dabei nur kurze Zeit erhitzt worden, so bläute sie sich beim Erkalten wieder, nicht aber nach lang anhaltender Erhitzung. Auf neuen Zusatz von Jod in der Kälte erfolgte Bläuung, beim darauf folgenden Erhitzen im wieder zugeschmolzenen Rohr Entfärbung, beim Erkalten dann, je nach der Dauer des Erhitzens, färbte sich die Flüssigkeit blau oder blieb unverändert. Dafs dabei Jodwasserstoffsäure gebildet wird, ist auch von Kraut nachgewiesen worden.

Musculus hat in einer, im vorigen Jahresber. S. 502 mitgetheilten Abhandlung zu beweisen gesucht, dafs die Umwandlung des Stärkemehls in Dextrin und Zucker unter dem Einflusse der Diastase oder der verdünnten Schwefelsäure vielmehr in einer Zersetzung als in einer Wasseraufnahme mit vorhergehender isomerischer Umwandlung bestehe. Die von Musculus erhaltenen Resultate sind von Payen (2) bestritten worden. Es ergiebt sich aus

(1) L. Gmelin's Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl., IV, 554. Vgl. über die Entfärbung der wässerigen Jodstärke auch Fresenius' Angaben in Zeitschr. analyt. Chem. I, 84. — (2) Compt. rend. LIII, 1217; Dingl. pol. J. CLXIV, 144; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 36.

Stärkmehl. seinen Versuchen, dafs direct aus der Stärkesubstanz mittelst 3 pC. Schwefelsäure 51 bis 83,6 pC. des Gesammtproductes an Krümmelzucker erhalten werden können; das Dextrin des Handels ergab unter ähnlichen Umständen ein Product von 84 pC. Krümmelzuckergehalt. Noch etwas kräftiger als Schwefelsäure wirkt Salzsäure, bei gleichem Aequivalent und je nach der Operationsmethode liefert sie mit Stärkmehl ein Product, welches 62,5 bis 85,5 pC. reinen Krümmelzucker enthält. Selbst bei der länger andauernden Einwirkung von Salzsäure auf incrustirende Substanz oder wenig dichte Cellulose erhält man zuerst Dextrin, dann gährungsfähigen Zucker (1); dichterer Faserstoff bleibt unverändert. Während der Einwirkung der Diastase auf Stärke enthielten die durch viermaliges Fractioniren in einem Zeitraum von $2^1/_2$ Stunden erhaltenen Producte immer gröfsere Mengen von Krümmelzucker, und zwar von 17,9 bis 26,03 pC. der trockenen Substanz; dieser nach und nach erfolgenden Umwandlung des Dextrins in Zucker tritt eben in dem gebildeten Zucker ein Hindernifs entgegen, ist aller Zucker durch Gährung entfernt, so gelingt es, die Zuckerbildung aus dem Dextrin mittelst Diastase wieder einzuleiten. Da ähnliche Producte durch Einwirkung der Diastase auf das Dextrin des Handels erzielt wurden, so ist es erwiesen, dafs die Diastase das Dextrin wirklich in Zucker überführen kann. Bierhefe allein vermag das Dextrin nicht in Gährung zu versetzen, aber durch die vereinigte Wirkung von Diastase und Hefe wird das Stärkmehl zuerst in Dextrin und Krümmelzucker, dann in Weingeist und Kohlensäure verwandelt. Bei der Einwirkung von Diastase auf Kleister bei verschiedenen Temperaturen wurden höchstens $52^1/_{10}$ pC. vom trockenen Producte an Krümmelzucker erhalten. Auch

(1) Aus dem Buchen-, Tannen- und Pappelholz kann man so 10 bis 15 pC. Alkohol und 20 bis 30 pC. reine trockene Cellulose erhalten.

Stärkmehl.

bei diesem Zuckergehalt bleibt dennoch der erhaltene Syrup von Dextrin und Krümmelzucker nicht krystallisirbar. Die Diastase, welche ihre Wirksamkeit noch bei — 10° äufsert und bei + 80° erst verliert, bewirkt dabei stets die Umwandlung des Stärkmehls in Dextrin und darauf in Zucker und beschränkt sie niemals auf die Bildung nur eines der beiden Körper. Payen bespricht weiter noch die Bereitung und den Zucker- wie Dextringehalt der im Handel vorkommenden Syrupe aus Kartoffelstärkmehl.

Ueber die Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker sind auch von T. Musculus (1) auf Veranlassung der vorstehenden Abhandlung Mittheilungen gemacht worden. Wird Stärke mit einer Diastaselösung digerirt, so nimmt die gebildete Menge von Zucker nach und nach und so lange zu, bis alles Stärkmehl verschwunden ist, und trotzdem noch unverändertes Dextrin in der Lösung enthalten ist, bildet sich nun, selbst wenn man einige Zeit erhitzt, kein Zucker mehr. Setzt man indessen wieder von Neuem Stärkemehl hinzu, so beginnt die Zuckerbildung wieder und dauert bis zum Verschwinden des ersteren. Es läfst sich dies so lange fortsetzen, bis die Kraft der Diastase erschöpft ist, welcher Moment nach den Angaben von Persoz und Payen eintritt, wenn 1 Th. Diastase 2000 Th. Stärke in Lösung gebracht hat. Diese Erscheinung läfst sich, nach Musculus, nicht erklären, wenn das Stärkmehl sich zuerst in Dextrin und dann in Zucker verwandelt; man müfste dann annehmen, dafs die Diastase auf einen Theil des Dextrins eine stärkere Wirkung ausübt, als auf den andern. Bei der Anwendung von Schwefelsäure statt Diastase findet, wie Musculus schon früher angegeben, dasselbe statt, mit dem Unterschied, dafs die Zuckerbildung noch fortschreitet (wiewohl äufserst lang-

(1) Compt. rend. LIV, 194; Dingl. pol. J. CLXIV, 150; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 169; Rép. chim. pure IV, 148.

sam), auch wenn das Stärkmehl verschwunden ist. Die Angabe Payen's, dafs die Diastase noch bei — 10° wirkt, und dafs bei dieser niedrigen, wie bei den höheren Temperaturen, stets ein Gemisch von Zucker und Dextrin, niemals aber Dextrin allein erhalten wird, betrachtet Musculus zusammengefafst mit seinen übrigen Resultaten als eine Bestätigung seiner Ansicht, dafs die Stärke unter dem Einflusse der Schwefelsäure sich in Dextrin und Krümmelzucker unter Wasseraufnahme spalte, genau so wie die Fette, welche mit derselben Säure eine Fettsäure und Glycerin unter Wasseraufnahme liefern. Alle übrigen Glucoside zersetzen sich aufserdem in ähnlicher Weise; unter Einflufs von Schwefelsäure, Kali oder einer stickstoffhaltigen Substanz erhält man stets Krümmelzucker unter Wasseraufnahme und einen anderen Körper.

Zucker.

O. Schmidt (1) hat den aus Amygdalin und Salicin durch Spaltung entstehenden Zucker näher untersucht, da die Glucoside, wie Rigaud für den Zucker aus Quercitrin, Hlasiwetz für den aus Chinovin nachgewiesen hat, nicht stets Traubenzucker liefern. Zur Vergleichung benutzte Schmidt den aus Honig dargestellten Traubenzucker, der aus absolutem Alkohol wasserfrei krystallisirt und in diesem Zustande bei 146° schmilzt. Derselbe verhält sich gegen das polarisirte Licht wie der bei 60 bis 80° entwässerte gewöhnliche Traubenzucker. Der aus Alkohol krystallisirte wasserfreie Traubenzucker geht, in Wasser gelöst, nicht unmittelbar in die wasserhaltige Form über, sofern die Lösung beim Verdampfen über Schwefelsäure einen Rückstand läfst, der nur 3 pC. (statt 9 pC.) Wasser enthält. Die Eigenschaften der aus Salicin oder Amygdalin gewonnenen Zuckerart fallen ganz mit denen des Traubenzuckers zusammen, so

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 92; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 189; Chem. Centr. 1861, 877; Rép. chim. pure IV, 28.

Zucker.

dafs sie als mit diesem identisch betrachtet werden mufs. Der aus Phloridzin durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Zucker konnte von Schmidt nicht in der zur Prüfung erforderlichen Reinheit erhalten werden.

Luca (1) hat den aus der Haut der Seidenraupe durch Kochen mit Säuren entstehenden Zucker näher geprüft. Er erhielt durch wiederholtes Kochen von mehreren Kilogramm der Raupe, zuerst mit concentrirter Salzsäure, dann mit starker Kalilauge, eine unlösliche weifse lockere Substanz, welche mit Kalihydrat beim Schmelzen nur Spuren von Ammoniak entwickelte und sich in kalter Schwefelsäure zu einem kaum gefärbten Schleim zertheilte. Nach dem Eingiefsen in heifses Wasser und mehrstündigem Kochen wurde durch Neutralisiren mit kohlens. Kalk und Verdampfen des Filtrats ein schwach süfs schmeckender Syrup erhalten, welcher Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirte, mit Bierhefe unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure in Gährung gerieth und mit Chlornatrium Krystalle von der Formel $2 C_{12}H_{12}O_{12}, 2HO + NaCl$ lieferte. Die weifse Substanz, aus welcher der Zucker sich bildet, besitzt alle Eigenschaften der Cellulose (2).

L. Schoonbroodt (3) glaubt aus dem Ergebnifs einer Anzahl von Versuchen, welche mit einem sehr bescheidenen Mafs an Sachkenntnifs, aber mit entschiedener vorgefafster Meinung angestellt sind, schliefsen zu können, dafs gewöhnlicher Zucker, wenn er zuerst mit gasförmigem Ammoniak, dann mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt wird, in ein Zuckernitril übergehe, welches sich ganz wie eine albuminöse Substanz verhalte. Schoonbroodt stellt für dieses Zuckernitril die Formel $C_{24}H_{18}N_3O_9$ auf, von

(1) Compt. rend. LIII, 102; Instit. 1861, 243; Rép. chim. pure III, 405; J. pharm. [3] XLI, 357. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 475. u. 482 — (3) Aus dem Journ. de medic. de Bruxelles, Aug. 1860, 173 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 581; im Ausz. Compt. rend. LII, 1071. Vgl. Jahresber. f. 1860, S. 566 die vorläufige Ankündigung dieser Resultate, wie auch die angefügten Bemerkungen von J. S. Hunt.

Zucker. der Er hervorhebt, dafs sie „mit der Theorie Laurent's über die Constitution dieser Körper übereinstimme". Die albuminösen Körper sind nach Schoonbroodt nichts anderes als die Nitrile der Amylumgruppe. — In einer weiteren Notiz (1) theilt derselbe Chemiker mit, dafs bei der Einwirkung eines Gemenges von 1 Th. Kalkhydrat und 3 Th. unterchlorigs. Kalk auf 2 Th. Rohrzucker bei Gegenwart von wenig Wasser unter Chlorentwickelung neben kohlens. Kalk, chloressigs. Kalk und einigen anderen Oxydationsproducten auch Pectinsäure, $C_{24}H_{15}O_{21}$, 2HO, entstehe. Bei Verdoppelung des obigen Verhältnisses an Chlorkalk bilde sich Aepfelsäure.

Wenn man eine Lösung von Candiszucker und phosphors. Ammoniak an der Luft stehen läfst, so entsteht nach den Untersuchungen von V. Jodin (2), je nach den Umständen bald eine mycodermische Vegetation, bald die weinige Gährung. Bei dieser bildet sich ein Ferment, welches in seiner Structur der Bierhefe ähnlich, von dieser in seinen Eigenschaften abweicht; es kehrt den Zucker während der Gährung nicht, oder nur unbedeutend um; es verwandelt den Rohrzucker unter noch ganz unbekannten Bedingungen in eine demselben isomere, weit mehr rechts drehende Zuckerart. Diese Verwandlung beobachtete Jodin nur vom Juni bis zum September 1861, während in den anderen Monaten des Jahres sich das Ferment wie gewöhnliche Bierhefe verhielt. Bei jener „spontanen rechtsdrehenden alkoholischen Gährung" entstehen, so viel bis jetzt ermittelt wurde, zwei rechtsdrehende Zuckerarten, von denen die eine krystallisirbar, die andere amorph ist. Die erstere stark rechtsdrehende Zuckerart nennt Jodin *Parasaccharose*; die Zusammensetzung der bei 15° im Vacuum getrockneten Substanz entspricht der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$. Die Parasaccharose löst sich sehr leicht in-

(1) Bull. soc. chim. 1861, 77; im Ausz. Compt. rend. LII, 1071. — (2) Compt. rend. LIII, 1252; J. pr. Chem. LXXXVI, 61; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 88.

Wasser, wenig oder gar nicht in 90grädigem Alkohol; bei 100° schmilzt sie nicht, färbt sich aber, anscheinend unter Zersetzung. Alkalische Kupferlösung wird von diesem Zucker weniger reducirt als durch Lactose (1 Aeq. Parasaccharose reducirt 5 Aeq., 1 Aeq. Lactose 7 Aeq. und 1 Aeq. Traubenzucker 10 Aeq. Kupferoxyd). Verdünnte Schwefelsäure verändert ihn selbst bei 100° nicht merklich, Salzsäure schwächt sein Drehungsvermögen, erhöht seine Reductionskraft und bräunt die Lösung. Der erwähnte amorphe Zucker (dessen Homogenität und Reinheit noch nicht feststeht) ist hygroscopisch, trocknet im Vacuum erst bei 50 bis 60°, schmilzt bei 100° unter Bräunung und Zersetzung. Bei 15 bis 20° möglichst getrocknet entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 HO$; bei 50° verliert er 1 Aeq. Wasser, bei 100° das zweite. Seine Reductionskraft gegen alkalische Kupferlösung ist ungefähr der des Milchzuckers gleich. Verdünnte Säuren (auch Schwefelsäure) verhalten sich gegen ihn wie gegen Parasaccharose.

Milchzucker.

Digerirt man, nach H. Hlasiwetz (1), 1 Aeq. Milchzucker mit 4 Aeq. Brom und einer angemessenen Menge Wasser in verschlossenen Gefäfsen im Wasserbad, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, so entweicht beim vorsichtigen Oeffnen etwas Bromwasserstoff, Kohlensäure und eine flüchtige, wie Bromäthyl riechende Substanz. Neutralisirt man die durch Erwärmen entfärbte und wieder erkaltete Flüssigkeit mit frisch gefälltem Silberoxyd und zersetzt dann das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff, so erhält man eine noch nicht reine Lösung der neuen, nicht krystallisirbaren (2) der Zuckersäure nahe stehenden Säure. Das Ammoniaksalz derselben bildet

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 281; Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.) 475; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 660. — (2) Es hat sich später herausgestellt (vgl. Wien. Acad. Ber. l. c.), dafs die neue Säure krystallisationsfähig ist und auch mit Kalk- und Cadmiumoxyd krystallisirte Verbindungen eingeht.

grofse, harte und farblose Krystalle, deren Lösung durch basische Bleisalze gefällt wird.

Geistige Gährung.

Bezüglich des Einflusses des Sauerstoffs auf die Entwickelung der Hefe bei der geistigen Gährung beobachtete Pasteur (1), dafs die fertig gebildete Hefe auch bei vollkommenem Sauerstoffabschlufs in einer zucker- und eiweifshaltigen Flüssigkeit knospen und sich entwickeln könne. Es entsteht nur wenig Hefe in diesem Fall, aber es verschwindet, bei sehr langsamer Gährung, eine grofse Menge Zucker (60 bis 80 Th. auf 1 Th. Hefe). Kann die Luft auf einer grofsen Fläche zutreten, so verläuft die Gährung rasch und es bildet sich, auf dieselbe Menge verschwundenen Zuckers, weit mehr Hefe. Es wird hierbei Sauerstoff von der Hefe absorbirt. Diese entwickelt sich dabei rasch, wirkt aber nicht mehr so entschieden als Ferment, sofern auf 1 Th. gebildeter Hefe nur 4 bis 10 Th. Zucker zersetzt werden. Bei Luftabschlufs wirkt dieselbe Hefe wieder als kräftiges Ferment. Pasteur nimmt hiernach an, dafs die bei Luftabschlufs als Ferment wirkende Hefe dem Zucker Sauerstoff entziehe und dafs auf dieser Sauerstoffentziehung ihre Wirkung als Ferment beruhe. Die bei beginnender Gährung zu beobachtende stürmische Thätigkeit der Hefe erklärt Er durch den in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff. In eiweifshaltigen Flüssigkeiten (Hefenwasser z. B.) vermehrt sich die Bierhefe auch dann noch (obwohl spärlich, sofern eine gährungsfähige Substanz als Nahrungsmittel fehlt), wenn die Lösung keine Spur Zucker enthält, vorausgesetzt, dafs die Luft genügenden Zutritt hat. Bei Luftabschlufs findet diefs nicht statt, auch wenn die Lösung neben Eiweifs eine nicht gährungsfähige Zuckerart, wie Milchzucker, enthält. Die in einer zuckerfreien Flüssigkeit entstandene Hefe besitzt alle Eigenschaf-

(1) Bull. soc. chim. 1861, 61, 79; J. pharm. [3] XL, 120; vgl. auch Compt. rend. LII, 1260; J. pr. Chem. LXXXIV, 120.

Geistige Gährung.

ten des Ferments; sie bewirkt bei Luftabschlufs in einer Zuckerlösung Gährung. Die Bierhefe verhält sich demnach genau wie eine gewöhnliche Pflanze und die Analogie würde vollkommen sein, d. h. die gewöhnlichen Pflanzen würden als Fermente wirken, wenn ihre Anziehung zum Sauerstoff so kräftig wäre, dafs sie denselben wenig beständigen Verbindungen entziehen könnten.

J. C. Leuchs (1) schliefst aus einer Reihe von Ihm angestellter Versuche, dafs die gährungserregende Kraft der Hefe weder durch Kochen derselben mit Wasser, noch durch längere Berührung mit starkem Alkohol vernichtet werde. Die Erscheinung, dafs mit siedendem Wasser übergossene Hefe, namentlich unter einer Oelschichte, die Gährung des Traubenzuckers erst nach mehreren Tagen hervorrief, schreibt Er dem gehinderten Zutritt der Luft zu.

N. Joly und Ch. Musset (2) haben Mittheilungen über den Ursprung, die Keimung und Fortpflanzung der Bierhefe (*Torula cerevisiae*) gemacht. Nach den genannten Forschern ist das Ferment des Bieres keine vollkommene Pflanze, sondern ein Haufwerk von Sporen, welche sich nicht allein in dieser Flüssigkeit bilden, sondern auch in dem nach reichlichem Biergenusse gelassenen Harn. Diese Sporen, bisher als Torula oder Cryptococcus cerevisiae bezeichnet, sind fähig, durch Keimung ein Mycelium zu bilden, welches Desmaziéres unrichtig als eine eigenthümliche Mycodermenart, Mycoderma cerevisiae angesehen hat. Auf die Bildung des Myceliums folgt die Fructification d. h. die Entstehung von Penicillium glaucum. Die Hefe des Aepfelmostes ist in ihrem Ursprung und ihrer Entwickelung völlig gleich der Bierhefe, beide, und wahrscheinlich jede Hefe, entstehen spontan (3).

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 174. — (2) Compt. rend. LIII, 368; vgl. auch Compt. rend. LIII, 403, 515. — (3) Zu ähnlichen Resultaten ist auch Pouchet (Compt. rend. LII, 284) gelangt.

Essigbildung.

Ueber den Antheil der Mycodermaarten bei der Essigbildung hat Pasteur (1) ebenfalls Beobachtungen angestellt. Läfst man auf der Oberfläche einer Flüssigkeit, welche im Wesentlichen phosphors. Salze und Eiweifskörper enthält, irgend eine Mycoderme sich entwickeln und ersetzt dann die Lösung vorsichtig, ohne Verletzung der die Oberfläche bedeckenden Schimmelhaut, durch wässerigen (etwa 10procentigen) Weingeist, so beginnt unter diesen für die kleine Pflanze abnormen Bedingungen sogleich lebhafte Essigbildung unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Nach einigen Tagen verlangsamt sich die Wirkung der Pflanze in Folge der zunehmenden sauren Beschaffenheit der Flüssigkeit; sie wird aber wieder lebhafter und kann Monate lang unterhalten werden, wenn man die letztere durch neuen wässerigen Weingeist ersetzt. Andererseits läfst sich die Essigbildung in einer sehr sauer gewordenen Flüssigkeit von neuem beleben, wenn man diese Flüssigkeit unter eine Schimmelhaut bringt, welche noch gar nicht gewirkt hat. Die Pflanze vermehrt hierbei nicht ihr Gewicht; sie unterliegt im Gegentheil einer Art von Verbrennung, bei welcher die Flüssigkeit (durch Auflösung der gebildeten Producte) wieder die Fähigkeit erlangt, die Pflanze selbst oder verwandte Arten zu ernähren. Bei diesem Zeitpunkt verschwindet sowohl die Essigsäure wie der Alkohol sehr rasch, so dafs in einigen Tagen die Flüssigkeit vollkommen neutral wird. In Folge dieser Beschaffenheit können dann verschiedene Infusorien entstehen und auch putride Veränderung auftreten. Die Essigbildung wird demnach durch Mycodermaarten hervorgerufen, aber erst dann, wenn die Pflanze unter abnormen Bedingungen vegetirt, wenn sie keine Nahrung erhält oder in anderer Weise in ihrer gesunden Entwickelung gehemmt wird. Dafs andere poröse, orga-

(1) Bull. soc. chim. 1861, 94.

nisirte Körper auf die Essigbildung ohne Einfluſs sind, schlieſst Pasteur aus folgenden Versuchen : Läſst man an einer Schnur wässerigen Alkohol in der Art herabflieſsen, daſs in 2-3 Minuten ein Tropfen fällt, so enthält die Flüssigkeit auch bei monatelanger Dauer des Versuchs keine Spur Essigsäure. Befeuchtet man aber die Schnur mit einer Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich ein Mycodermahäutchen befindet, so daſs ein Theil desselben hängen bleibt, so verwandelt sich der abflieſsende Alkohol und zwar mehrere Wochen lang in Essigsäure. Die Holzspäne bei der Schnellessigfabrikation haben demnach nur die Function, daſs sie der Pflanze als Unterlage dienen. Bei der Essigbildung in Fässern (wie sie in Orleans in Anwendung ist) bedeckt ein äuſserst dünnes Häutchen der kleinsten Mycodermaart die Flüssigkeit. Die Essigmutter, d. h. der auf dem Boden der Fässer befindliche Absatz (auf welchen alle 8 Tage 10 Liter Wein gegossen werden, nachdem man 10 Liter Essig abgezogen hat) ist ohne Einfluſs auf die Essigbildung, welche lediglich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, in dem äuſserst dünnen Häutchen vor sich geht. Verdickt sich dieses Häutchen aus irgend einer Ursache, so geht der Proceſs sogleich in die Phase über, wo der Alkohol und die Essigsäure verschwinden. Der in dem Faſs bleibende Essig verhindert lediglich die gesunde Entwickelung der Pflanze. — Pasteur beobachtete weiter, daſs die Mycodermaarten in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit sich auch bei Sauerstoffabschluſs entwickeln und dabei die Gährung des Zuckers hervorrufen.

Buttersäuregährung.

Das Ferment der Buttersäuregährung ist nach Pasteur (1) ein Infusorium. Die einzelnen Individuen sind kleine cylindrische Stäbchen, an den Enden abgerundet,

(1) Compt. rend. LII, 344; Instit. 1861, 72; J. pr. Chem. LXXXIII, 374; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 195.

gewöhnlich gerade, und kommen einzeln oder in Ketten von 2, 3, 4 oder mehr Gliedern vor. Die mittlere Dicke dieser Infusorien ist 0,002 Mm.; die Länge eines einzelnen wechselt zwischen 0,002 bis 0,015 oder 0,02 Mm. Sie bewegen sich gleitend vorwärts mit steifem Körper oder unter schwacher Wellenbewegung. Sie drehen sich, wiegen oder bewegen sich lebhaft zitternd mit dem vorderen oder hinteren Theile ihres Körpers, welche Bewegungen besonders deutlich werden, wenn sie 0,015 Mm. lang geworden. Sie pflanzen sich durch Theilung fort, man kann sie säen, wie Bierhefe und sie vermehren sich in jedem zu ihrer Ernährung geeigneten Medium, sogar in einer Flüssigkeit, welche nur Zucker, Ammoniak und Phosphate enthält, und sie pflanzen sich in dem Maſse fort, als die Buttersäuregährung fortschreitet. Eine merkwürdige Thatsache ist, daſs diese Infusorien leben und sich vermehren, ohne die kleinste Menge Luft oder freien Sauerstoff zu bedürfen, ja sie werden sogar durch erstere getödtet. Kohlensäuregas in die Flüssigkeit, in welcher sie sich entwickeln, eingeleitet, beeinträchtigt ihr Leben und ihre Reproduction nicht, während beim ein- bis zweistündigen Durchströmen von Luft sämmtliche Thierchen zu Grunde gingen und die von ihrer Existenz abhängige Buttersäuregährung sogleich aufhörte.

Schleimige Gährung.

Das vegetabile Ferment, welches die schleimige Gährung bedingt, besteht nach Pasteur (1) aus rosenkranzförmig vereinigten Kügelchen, deren Durchmesser von 0,0012 bis 0,0014 Mm. variirt. Sie rufen in einer zucker- und eiweiſshaltigen Flüssigkeit stets die Schleimgährung hervor, wobei 100 Th. Zucker annähernd 51,09 Mannit und 45,5 Gummi liefern; auſserdem entwickelt sich Kohlensäure. Pasteur giebt dafür die diesen Verhältnissen entsprechende Gleichung : $25 C_{12}H_{12}O_{12} = 12 C_{12}H_{10}O_{10} +$

(1) Bull. soc. chim. 1861, 80; im Ausz. J. pharm. [3] XXXIX, 438.

$12 C_{12}H_{14}O_{12} + 12 CO_2 + 12 HO$. Bildet sich bei der Gährung mehr Gummi als Mannit, so beobachtet man in der Flüssigkeit andere und gröfsere Kügelchen, welchen Pasteur vermuthungsweise die Fähigkeit zuschreibt, den Zucker lediglich in Gummi umzuwandeln. Tritt in einer der Schleimgährung fähigen Flüssigkeit auch die Milchsäure- oder Buttersäuregährung auf, so entwickeln sich stets auch andere, eigenthümliche vegetabilische Fermente oder Infusorien, welche zu ihrer Entwickelung keinen Sauerstoff bedürfen, im Gegensatz zu den in eiweifshaltigen Flüssigkeiten entstehenden Mucedineen, die wie höhere Pflanzen nur unter Mitwirkung von freiem Sauerstoff vegetiren. Die bei der Buttersäuregährung stets vorhandenen Infusorien vermehren sich und leben ohne Zutritt von freiem Sauerstoff; sie werden durch letzteren des Lebens oder der Bewegung beraubt (vgl. S. 728).

Mannit.

Witting (1) hat aus dem ausgeprefsten Safte der Wurzeln von *Scorzonera hispanica* L. Mannit dargestellt.

Loir (2) hat gefunden, dafs der optisch-inactive Mannit Nitromannit lieferte, welcher die Polarisationsebene stark nach rechts drehte, der daraus wiederum dargestellte Mannit zeigte sich ebenfalls inactiv und ergab wieder rechtsdrehenden Nitromannit.

Gorup-Besanez (3) hat die Producte der Einwirkung des Platinmohrs auf Mannit untersucht. Befeuchtet man Platinmohr tropfenweise mit concentrirter Mannitlösung, oder erwärmt man ein Gemenge von 1 Th. Mannit und 2 Th. Platinmohr mit etwas Wasser auf 30 bis 40°, so findet eine lebhafte Reaction statt, indem sich etwas Kohlensäure, Ameisensäure und ein caramelartiger Geruch entwickelt. Setzt man den Versuch fort, bis aller Mannit

(1) Arch. Pharm. [2] CV, 286. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 113; vgl. auch Pasteur's Bemerkungen zu dieser Abh. Bull. soc. chim. 1861, 115. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 257; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXII, 489.

Mannit. vollkommen verschwunden ist, was bei 20 bis 30 Grm. etwa in 3 Wochen statt findet, so erhält man bei Behandlung mit Wasser eine farblose oder schwach gelbliche, stark sauer reagirende Lösung, welche als Hauptproducte eine eigenthümliche Säure, die *Mannitsäure* und eine gährungsfähige Zuckerart enthält. Zur Trennung beider fällt man die Lösung mit basisch-essigs. Bleioxyd und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Durch Verdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit zuletzt im leeren Raum über Schwefelsäure erhält man die Mannitsäure als stark sauren, gelblichen, nicht krystallisirbaren Syrup. Die Säure zersetzt kohlens. Salze, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung und wird nur unvollständig durch Bleizucker, aber vollständig durch Bleiessig gefällt. Barytwasser giebt erst bei einem Ueberschufs eine Fällung. Kupferoxyd- und Quecksilberoxydulsalze geben auf Zusatz von Ammoniak erstere einen grünen, letztere einen weifsen, grauwerdenden Niederschlag; Silberlösung wie alkalische Kupferoxydlösung werden in der Wärme reducirt, letztere unter Abscheidung von Kupferoxydul. Die Mannitsäure ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, aber nur wenig in Aether löslich. Schon bei 80° zersetzt sie sich unter Bräunung und Gasentwickelung. Die Salze der Mannitsäure sind fast alle löslich, unkrystallisirbar und zersetzen sich wie die Säure sehr leicht. Nur das Blei- und Silbersalz sind schwerlöslich. *Mannits. Kalk*, $C_{12}H_{10}Ca_2O_{14}$, erhält man durch Digeriren der Säure mit kohlens. Kalk in gelinder Wärme und Fällen der neutralen Lösung mit Alkohol, als flockiges gelblichweifses, nach dem Trocknen nur noch theilweise in Wasser lösliches Pulver. *Mannits. Bleioxyd*, $C_{12}H_{10}Pb_2O_{14}$, wird beim Kochen der Säure mit Bleioxyd und Erkalten des Filtrats als körnig-krystallinischer Niederschlag erhalten. *Mannits. Silber*, $C_{12}H_{10}Ag_2O_{14}$, entsteht beim Vermischen sehr concentrirter Lösungen von mannits. Kalk und von salpeters. Silberoxyd als weifser,

Mannit.

käsiger, sehr leicht veränderlicher Niederschlag. Das schwierig darzustellende neutrale Kupfersalz, $C_{12}H_{10}Cu_2O_{14}$, bildet eine amorphe blätterige Masse. Die Mannitsäure, $C_{12}H_{12}O_{14}$, entsteht hiernach aus dem Mannit, ähnlich wie die Glycolsäure aus Glycol oder die Glycerinsäure aus Glycerin nach der Gleichung $C_{12}H_{14}O_{12} + 4O = C_{12}H_{12}O_{14} + 2HO$. Da die Mannitsäure zur Zuckersäure, $C_{12}H_{10}O_{16}$, in demselben Verhältnifs steht, wie die Glycolsäure zur Oxalsäure, so wäre es möglich, erstere durch weitere Oxydation in Zuckersäure umzuwandeln. Von Gorup-Besanez in dieser Richtung angestellte Versuche blieben ohne bestimmtes Resultat. — Der neben Mannitsäure aus Mannit entstehende gährungsfähige Zucker, die *Mannitose*, ist ein gelblicher, unkrystallisirbarer Syrup, der alle Eigenschaften der Glucose zeigt, aber er verhält sich vollkommen unwirksam gegen das polarisirte Licht. Man erhält ihn (jedoch, wie es scheint, mit einer anderen Substanz verunreinigt) durch Digeriren der wässerigen Lösung des ursprünglichen Oxydationsproductes mit kohlens. Kalk, Ausfällen des mannits. Kalks mit Alkohol und Verdampfen des Filtrats im Wasserbad. Beim Vermischen des Zuckers mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung wird Zuckerkali, $2C_{12}H_{12}O_{12}, KO$, als gelblicher halbflüssiger Niederschlag ausgefällt.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Erlenmeyer und Wanklyn (1) entsteht bei der Destillation von Mannit mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (von dem Siedepunkt 125°) im Kohlensäurestrom Hexyljodür (Jodcaproyl), $C_{12}H_{13}J$, in bedeutender Menge (etwa 86 pC. des Mannits). Sie geben für die Bildung dieses Körpers die Gleichung $C_{12}H_{14}O_{12} + 11HJ = C_{12}H_{13}J + 6H_2O_2 + 5J_2$. Alkoholische Kalilauge verwandelt das Hexyljodür leicht in Hexylen, $C_{12}H_{12}$, welches sich mit Brom zu Hexylenbromür, $C_{12}H_{12}Br_2$, ver-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 606.

wandelt. Aus letzterem erhält man durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser den von Faget (1) im Weintreber-Branntwein aufgefundenen Caproyl- oder Hexyl-Alkohol, $C_{12}H_{14}O_2$. — Aus einer späteren ausführlicheren Mittheilung von Erlenmeyer und Wanklyn (2) entnehmen wir noch das Folgende. Das Hexyljodür ist ein farbloses, dem Amyljodür ähnlich riechendes Liquidum, welches von dem Lichte nur sehr langsam verändert wird. Sein spec. Gew. wurde zu 1,439, sein Siedepunkt bei etwa 165° gefunden. Es kann ohne Veränderung zu erleiden destillirt werden. Der Geruch des Hexylalkohols ähnelt nicht im geringsten dem des Amylalkohols. Das Hexylen (Caproylen) ist ein Oel von dem Amylen ähnlichen Geruch; sein Siedepunkt liegt bei 69°; seine Dampfdichte wurde zu 2,28 und 2,97 gefunden. Durch Zersetzung des Hexyljodürs mittelst Zink in Gegenwart von Wasser erhält man das Hexylhydrür als ein aromatisch riechendes Oel, welches im zerstreuten Licht durch Brom nicht angegriffen wird. Sein Siedepunkt liegt nahe dem des Hexylens. — Erlenmeyer und Wanklyn betrachten den Mannit als Hexylhydrür, in welchem 6 At. Wasserstoff durch 6 At. Wasserstoffhyperoxyd vertreten sind und schreiben dem entsprechend seine Formel $C_{12}H_8(HO_2)_6$.

Inosit.

L. Cooper Lane (3) vermischt zur leichteren Abscheidung von Inosit die durch Abdampfen eingedickte Flüssigkeit (die aus den Organen erhaltenen Auszüge) in der Siedhitze mit 3 bis 4 Vol. Alkohol. Entsteht hierbei

(1) Jahresber. f. 1853, 504. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XI, 447; Ann. ch. phys. [3] LXV, 364; Rép. chim. pure IV, 361. Erlenmeyer und Wanklyn bemerken in dieser Abhandlung, Berthelot habe für den Mannit die Formel $C_6H_7O_6$ vorgeschlagen; Berthelot (Compt. rend. LV, 499; Instit. 1862, 335) hat sich hiergegen, unter Verweisung auf seine Chimie organique fondée sur la synthèse I, 434 und II, 181, verwahrt. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 118; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 445; Chem. Centr. 1861, 207; Rép. chim. pure III, 367.

ein starker, am Boden des Glases rasch haftender Niederschlag, so giefst man nur die heifse alkoholische Lösung ab; bildet sich aber eine flockige, nicht klebende Fällung, so filtrirt man möglichst heifs und läfst erkalten. Setzen sich nach 24 Stunden Krystalle von Inosit ab, so werden diese durch das Filtrum getrennt und mit etwas Alkohol abgespült. Die kalte alkoholische Flüssigkeit (wie die mit Alkohol vermischte wässerige Lösung des flockigen Niederschlags) wird nun unter Umschütteln und bis zur bleibenden milchichten Trübung mit Aether versetzt, wo sich nach 24 Stunden der Inosit in perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. Enthält die Lösung neben Inosit noch viele andere Stoffe, so ist es rathsam, dieselbe (nach Abscheidung des Albumins) zuerst mit Bleizucker auszufällen, dann mit Bleiessig den Inosit niederzuschlagen und die durch Zersetzung dieses Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoff oder Oxalsäure gewonnene Flüssigkeit wie angegeben zu behandeln. Ein Ochsenhirn, eine Milz, ein Pankreas, ein Viertel einer Ochsenlunge ist genügend, um reichliche Krystalle von Inosit zu erhalten.

Pflanzenathmen.

Boussingault (1) hat eine grofse Anzahl Versuche mitgetheilt über die Natur der Gase, welche durch Zersetzung der Kohlensäure (in Wasser gelöst) durch die Blätter der Pflanzen unter dem Einflusse des Lichtes entstehen, und es hat sich dabei das Resultat ergeben, dafs die in kohlensäurehaltendem Wasser untergetauchten Blätter während der Zersetzung der Kohlensäure keinen Stickstoff (2), aber neben Sauerstoff Kohlenoxyd und Sumpfgas

(1) Compt. rend. LIII, 862; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 449; Pharm. J. Trans. [2] III, 479. — (2) Das bei dem erwähnten Vorgang häufig bemerkte Stickgas stammt zwar aus den Pflanzen, aber es tritt nicht in Folge eines chemischen Processes auf; je nach der Porosität jener liefern sie mehr oder weniger Stickgas.

aushauchen. Wird das Sonnenlicht ausgeschlossen, so treten die genannten brennbaren Gase nicht auf. Wir müssen uns leider darauf beschränken, auf die in der Abhandlung beschriebenen höchst interessanten Versuche hinzuweisen.

Pflanzenentwickelung und Pflanzenernährung.

F. Stohmann (1) hat die Fragen, ob die Entwickelung der Pflanzen bei vollständigem Ausschlufs des Bodens überhaupt möglich sei, welchen Einflufs die Entziehung *eines* Pflanzennährstoffs auf die Vegetation ausübe und wie weit sich ähnliche Pflanzennährstoffe gegenseitig vertreten können, an Maispflanzen experimentell zu entscheiden gesucht. Er glaubt aus seinen Versuchen, soweit sie bis jetzt beendet sind, folgende Schlüsse ziehen zu können: 1) bei der Maispflanze ist eine normale Vegetation bei völligem Abschlufs des Bodens möglich, sobald die mineralischen Nährstoffe in richtigem Verhältnisse ihr in schwach saurer Lösung, die in 1000 Th. nicht mehr als 3 Th. Trockensubstanz enthält, zugeführt werden. 2) Die organische Substanz der Maispflanze kann durch die Kohlensäure der Luft gebildet werden, welche die Pflanzen durch die Blätter aufnehmen. 3) Der Stickstoff mufs den Maispflanzen in der Form von Salpetersäure und Ammoniak zugeführt werden. Die Pflanzen gedeihen weder, wenn man ihnen neben den mineralischen Bestandtheilen nur Salpetersäure, noch wenn man ihnen nur Ammoniak giebt. 4) Die Maispflanzen bedürfen gleich vom Anfange der Vegetation an sowohl Kalk als Magnesia; beide sind einander vollkommen gleichwerthig und können sich nicht gegenseitig vertreten. 5) Im Anfange der Vegetation kann die Maispflanze das Natron entbehren, bleibt aber bei völ-

(1) Nachrichten der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1861, 237; Chem. Centr. 1861, 593. Die Beendigung der im Obigen mitgetheilten Versuche ist im Jahresber. f. 1862 zu besprechen. — Auf eine Abhandlung von J. Mallet über die chemischen und meteorologischen Verhältnisse, welche eine erfolgreiche Cultur der Baumwolle bedingen (vgl. auch Lond. R. Soc. Proc. XI, 352), können wir hier nur verweisen.

ligem Ausschlusse desselben sehr bald zurück. W. Knop (1) bemerkt hierzu, dafs nach seinen, sonst übereinstimmenden Versuchen, Gersten-, Hafer-, Hanf- und Maispflanzen auch gedeihen, ohne eine Spur von Ammoniaksalzen oder von Natron und Kieselsäure zu erhalten.

Pflanzenentwickelung und Pflanzenernährung.

W. Knop (2) hat Versuche über die Ernährung der Pflanze veröffentlicht, bezüglich deren wir uns begnügen müssen, auf die Abhandlung zu verweisen.

G. Ville (3) hat Versuche über die Vegetation mehrerer Getreidearten in verschieden zusammengesetztem künstlichem Boden angestellt und ist dabei zu den Resultaten gelangt, dafs bei Abwesenheit phosphors. Salze in einem Boden, welcher Kali, Kalk und Magnesia enthält, die Vegetation völlig unmöglich ist, und dafs bei gleichem Stickstoffgehalt das Vorhandensein von salpeters. Kali bessere Ernteresultate ergiebt, als die von salpetrigs. Kali.

Hervé Mangon (4) macht auf die Verwendbarkeit des Schlamms der Bäche und der Wasserpflanzen für die Landwirthschaft aufmerksam. Der Wassergehalt des Schlamms betrage nach mehrtägigem Liegen an der Luft nur 5 bis 10 pC., der Stickstoffgehalt 0,35 bis 0,95 pC. Die an der Luft und in der Sonne getrockneten Wasserpflanzen enthalten 3 bis 12 pC. Wasser, 1 bis 3,3 pC. Stickstoff und manche derselben sind reich an Aschenbestandtheilen, jedoch mit wechselndem Phosphorsäuregehalt, je nach dem Standort. Er fand für *Potamogeton pectinatum* und *Lemna minor* folgende Zusammensetzung :

	Verbrennl. Mater. (ohne Stickstoff)	Stickstoff	Kieselsäure	Kalk	Phosphorsäure	Andere Mineralbestandtheile
Potamog. pect. (*de la Bonde, Eure*)	61,8	2,5	6,0	12,1	1,0	16,6
Potamog. pect. (*de landes, Gironde*)	69,5	1,9	14,1	0,8	—	13,7
(*Lemna minor.* (*de l'Eure*)	61,1	3,6	6,7	8,2	1,1	19,3.

(1) Chem. Centr. 1861, 601. — (2) Chem. Centr. 1861, 465, 481. — (3) Compt. rend. LIII, 882. — (4) Instit. 1861, 107.

Pflanzenentwickelung und Pflanzenernährung.

Auf eine Abhandlung von A. Wigand (1) über die Deorganisation der Pflanzenzelle, besonders über den Ursprung und die physiologische Bedeutung von Gummi und Harz, können wir hier nur verweisen.

Gerste und Rüben, welche Daubeny (2) mit Lösungen von arseniger Säure (60 Grm. der Säure auf 50 Lit. Wasser) und salpeters. Baryt (120 Grm. auf 16 Lit. Wasser) oder einer noch concentrirteren Lösung von salpeters. Strontian begoſs, entwickelten sich vollkommen normal, und es lieſs sich in jenen Pflanzen nicht eine Spur der genannten Körper nachweisen. Daubeny schlieſst aus diesen Beobachtungen, daſs den Schwammwülstchen der Wurzeln die Eigenschaft zukäme, ihnen dargebotene anormale oder giftige Stoffe nicht aufzunehmen. Wenn man die Aufnahme giftiger Körper durch die Wurzel beobachtet habe, so seien die Schwammwülstchen durch die corrodirende Eigenschaft jener wesentlich verändert und die Gifte nur in Folge eines einfach endosmotischen Vorganges aufgenommen worden. — Marcet (3), welcher an frühere Untersuchungen erinnert, nach welchen ein solches, von Daubeny angenommenes, abstoſsendes Verhalten gegen giftige Körper (wie Blausäure, Opium, Krähenaugenextract u. s. w.) den Wurzeln nicht zugeschrieben werden kann, glaubt, daſs die von Daubeny angewendeten giftigen Substanzen einfach deshalb nicht von den Wurzeln aufgenommen worden seien, weil sie entweder mit den Bodenbestandtheilen unlösliche Verbindungen eingegangen hätten, oder daſs sie, bei der groſsen Verdünnung der Lösungen, sich gewissermaſsen in der groſsen Menge angewandter Erde verloren hätten.

(1) Aus Pringsheim's Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik im Ausz. in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 72. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 209; Chem. News IV, 21; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XIII, 172. — (3) N. Arch. ph. nat. XIII, 174.

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen.

W. Knop (1) beschreibt das von Ihm befolgte Verfahren zur quantitativen Bestimmung der zur Pflanzenernährung erforderlichen Mineralsubstanzen. Die Abhandlung, welche auch physiologische Beobachtungen enthält, gestattet keinen Auszug.

Salm-Horstmar (2) hat seine im Jahresbericht f. 1860, 527 erwähnten Versuche über die Nothwendigkeit gewisser unorganischer Salze zur Fruchtbildung der Gerste fortgesetzt. Er findet jetzt, dafs aufser Lithion auch Fluorkalium zur Fruchtbildung der Gerste specifisch nothwendig sind, dafs beide aber noch mindestens eines dritten Stoffes, wahrscheinlich Baryt, bedürfen, um die Fructification vollständig durchzuführen. In einer künstlichen Bodenart, in welcher Lithion, Fluorkalium, Fluorcalcium, Apatit, Baryt, Blei, Kupfer und phosphors. Thonerde fehlte, welcher aber etwas gröblich zerriebener Glimmer zugesetzt war, kam die Gerste zur Fructification.

W. Wicke (3) hat beobachtet, wie früher schon Kindt, dafs die Brennhaare der Urticeen und mehrerer anderer Pflanzenfamilien stark mit Kieselerde incrustirt sind. Entzieht man der Asche der Blätter mit Salzsäure die darin löslichen Mineralstoffe, so bleibt ein vollständiges Kieselskelett der Brennhaare zurück. Der untere zwiebelartig angeschwollene Theil des Kieselskeletts ist meist granulös, die Spitze dagegen vollkommen glatt, woraus sich das leichte Eindringen der harten Spitze in die Haut und die Sprödigkeit der Haare erklärt. Aeschert man die Epidermis der Blätter von Ficusarten, *Musa paradisiaca* und auch verschiedener Laubbäume durch sehr schwaches Glühen ein, so bleibt nach dem Behandeln der Asche das ganze Zellgewebe mit Kieselerde incrustirt fast unversehrt zurück. Die frischen Blätter der s. g. immergrünen Bäu-

(1) Chem. Centr. 1861, 562, 577, 955. — (2) Pogg. Ann. CXIV, 510; J. pr. Chem. LXXXIV, 140. — (3) Nachrichten der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1861, 45; Chem. Centr. 1861, 157.

enthalten zwar Kieselerde in der Asche, sie erscheint aber unter dem Mikroscop nur in einzelnen Schollen. In den welken Blättern dieser Bäume findet sich aber ein mit Kieselerde incrustirtes Zellgewebe.

Chlorophyll. Hervé-Mangon (1) beobachtete, daſs eben aufgegangene Getreidepflänzchen bei mehrtägiger Beleuchtung mit electrischem Licht in einem vom Tageslicht abgesperrten Raume sich mit schön grüner Farbe entwickelten, während die gleichen Pflanzen im Dunkeln gelb blieben.

H. Ludwig (2) bestätigt, nach Versuchen von Kromayer, die von Fremy (3) angegebene Spaltung des Chlorophylls in einen blauen und einen gelben Farbstoff durch Basen. Aus jungen Waizenblättern, durch Erhitzen des ausgepreſsten Saftes mit wenig Alkohol, Ausziehen des mit Wasser gewaschenen Coagulums mit Aether, Abdestilliren des letzteren und Behandeln des Rückstandes mit wenig kaltem Alkohol, dargestelltes Chlorophyll lieferte, kurze Zeit mit alkoholischer Kalilösung gekocht und dann mit Salzsäure neutralisirt, einen gelben Niederschlag und eine überstehende prachtvoll blaue, kupferroth schillernde Flüssigkeit. Aus letzterer scheidet sich der blaue Farbstoff, das Phyllocyanin, beim Verdunsten vollkommen ab und bildet nach dem Auswaschen eine dunkelblaue Masse. Fällt man die saure Lösung des Phyllocyanins mit Bleiessig aus und zerlegt den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so bleibt der Farbstoff vollständig im Schwefelblei. Behandelt man letzteres (zur Entziehung von gelbem Farbstoff) zuerst mit Aether, dann mit Alkohol, der mit Salzsäure schwach angesäuert ist, so löst sich der blaue Farbstoff leicht auf und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung als dunkelblaue Masse aus, welche nach dem Waschen mit Wasser chlor- und asche-

(1) Compt. rend. LIII, 248; Instit. 1861, 268; Phil. Mag. [4] XXII, 327; Chem. Centr. 1861, 816. — (2) Arch. Pharm. [2] CVI, 164; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 898. — (3) Jahresber. f. 1860, 533.

frei ist. Für das so dargestellte Phyllocyanin berechnet Ludwig die Formel $C_{34}H_{34}N_2O_{17}$ (?). Der durch Salzsäure ausgefällte gelbe Farbstoff ist nach dem Waschen mit kaltem Weingeist eine gelbe, salbenartige, leicht schmelzbare Masse, welche in Schwefelkohlenstoff mit Hinterlassung eines wachsartigen Körpers sich löst.

Reifen der Früchte.

Payen (1) hat gezeigt, wie sich der Gehalt der unreifen Früchte an Stärkmehl und die fortschreitende Umwandlung desselben in Zucker leicht nachweisen läfst, wenn man einen aus der Mitte der Frucht gemachten dünnen Schnitt nach dem Auswaschen in Wasser in eine mit nur wenig Alkohol versetzte, wässerige Jodlösung einbringt, wo dann je nach dem Stärkegehalt der Frucht eine mehr oder minder blaue Färbung eintritt. Durch die Gegenwart gefärbter oder färbender, wie auch gewisser stickstoffhaltiger Materien in den Früchten wird die Reaction häufig maskirt, und es mufs aufserdem bemerkt werden, dafs Stärkmehl, wenn es in sehr kleinen, nur schwach vereinigten Körnchen (wie z. B. in den Cacaobohnen) sich vorfindet, rach die durch Jod hervorgebrachte Färbung wieder verliert. Es kann dies Verhalten benutzt werden, um häufig vorkommende Verfälschungen des Cacao mit Stärkmehl anderer Art zu erkennen.

S. de Luca (2) hat Versuche angestellt, um zu ermitteln, in welcher Vegetationsperiode in den Oliven das Fett sich bildet. Das anfangs nur wenige Milligramme betragende Gewicht der Olive erreicht im Zustande der Reife etwa 2 Gramm. Die Dichtigkeit, welche bei der jugendlichen Frucht nahezu die des Wassers ist, erhöht sich, bis die Frucht ganz grün ist, auf etwa 1,04 und nimmt dann mit der Reife wieder ab, in der Art, dafs die reifsten Früchte bei der geringsten Dichte (1,007) das

(1) Compt. rend. LIII, 813; J. pr. Chem. LXXXVI, 496. — (2) Compt. rend. LIII, 380; Instit. 1861, 289.

Maximum (69,8 pC.) Fett (in Schwefelkohlenstoff löslicher Substanz) enthalten. Der Wassergehalt der Oliven vermindert sich während des Reifens; er beträgt in der ersten Entwickelungszeit 60 bis 70 pC., in der ganz entwickelten oder reifen Frucht nur 25 pC. Luft und Licht scheinen auf das Reifen der Oliven und die Bildung des Fetts nicht ohne Einfluſs zu sein, sofern Schwefelkohlenstoff theilweise grünen Oliven, wenn dieselben einige Tage im zerstreuten oder im Sonnenlicht an der Luft lagen, eine gröſsere Menge Fett entzog, als denselben Früchten, unmittelbar nach der Ernte oder nach ihrer Aufbewahrung in einer Atmosphäre von feuchter Kohlensäure. Die Oliven, namentlich die grünen, enthalten neben Mannit einen eigenthümlichen, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslichen Bitterstoff.

Süſse Pflanzenstoffe.

H. Ludwig (1) hat Mittheilungen über süſse Pflanzenbestandtheile gemacht. Er fand in dem in heiſser Jahreszeit entstandenen klebrigen Ueberzug der Lindenblätter Syrupzucker, in dem Nectar aus den Blüthen von *Cactus speciosus* Rohrzucker und in den zolllangen Maiskolben wie in ihren Deckblättern (aber nicht in den süſs schmeckenden Fruchtknoten der Gerste) Glucose. Der (eiweiſsfreie) Saft unreifer weiſser Maulbeeren reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung, bleibt aber auch nach langem Stehen syrupartig. Erwärmt man arabisches Gummi (welches durch Behandlung mit Alkohol von einem etwaigen Zuckergehalt befreit ist) mit verdünnter Schwefelsäure, bis alkalische Kupferoxydlösung keinen gallertartigen Niederschlag mehr bildet, entfernt dann die Schwefelsäure mit Kalk und gelösten Gyps mit Alkohol, so bleibt beim Verdunsten ein sauer reagirender, süſser Syrup, der weder krystallisirt, noch mit Hefe in Gährung versetzt werden kann. Versetzt man frisch zerriebene Kartoffeln mit

(1) Arch. Pharm. [2] CVII, 10; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 588.

etwas verdünnter Schwefelsäure, prefst ab und fällt die Flüssigkeit mit Alkohol, so hinterläfst das Filtrat (nach Entfernung der Schwefelsäure durch Kalk) ein gelbliches Extract, dessen wässerige Lösung Kupferoxyd erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reducirt, woraus Ludwig schliefst, dafs der wässerige Auszug der Kartoffeln ein in Weingeist lösliches (den Gerbsäuren verwandtes) Glucosid enthalte. In dem Kartoffelsaft fand Er neben Asparagin auch Aepfelsäure, wie früher schon Hirsch (1).

Fette Oele aus den Pflanzen.

J. Lepine (2) hat Mittheilungen über mehrere bis jetzt wenig bekannte, von Gewächsen Indiens abstammende fette Oele gemacht. Die Samen der *Argemone mexicana L.* geben durch Pressen über 18 pC. eines orangegelben, milden, bei + 8° flüssig bleibenden Oels. Die Samen von *Pongamia glabra* V. enthalten 27 pC. dunkelgelbes, virös riechendes und bitter schmeckendes Oel, welches bei + 8° fest wird und das spec. Gew. 0,945 hat. Die Samen der *Butra frondosa* R. enthalten 16 pC. gelbes, fast geschmackloses, bei 10° erstarrendes Oel von 0,917 spec. Gew. Die Mandeln von *Azadirachta indica* J. 41,5 pC. gelbes, bitteres, lauchartig riechendes, bei + 7° erstarrendes Oel von 0,921 spec. Gew.; durch Verseifung gewinnt man daraus 35 pC. bei 30° und 65 pC. bei 44° schmelzender fetter Säuren. Das Oel der Früchte von *Mesua ferrea* L. ist kastanienbraun, erstarrt bei + 5° und hat das spec. Gew. 0,954; das von *Jatropha glauca* V. und von *J. glandulifera* R. ist gelb, erstarrt ebenfalls bei 5° und hat das spec. Gew. 0,963. Das Oel der *Putrangiva Roxburghii* V. erstarrt bei + 31° und das feste Fett der *Momordica charantia* L. schmilzt bei 45°. Die Samen von *Nigella sativa* L. enthalten 24,7 pC. eines orangegelben, stark aromatischen, campherartig riechenden Oels von 0,920

(1) Ann. Ch. Pharm. LI, 246. — (2) J. pharm. [3] XL, 16.

spec. Gew. und bei + 2° erstarrend; die Mandeln von *Cassuvium pomiferum* S., die Acajou-Nüsse, geben 41,8 pC. süſses, blaſsgelbes Oel von 0,916 spec. Gew.; das Pericarpium der Acajou-Nüsse enthält 35 pC. dickes, klebriges, blasenziehendes Oel von 1,014 spec. Gew.; es wird an der Luft dunkel, röthet Lackmus, färbt Leinewand dauernd gelbroth und löst sich in Alkohol und Aether mit Rücklassung einer weiſsen flockigen Substanz. Ebenso enthält die Mandel von *Semecarpus anacardium* L. (*Anacardium orientale*) nur wenig süſses Oel, das Pericarpium dagegen 32 pC. eines an der Luft schwarz werdenden, in Aether leicht löslichen, blasenziehenden Oels von 0,991 spec. Gew. (1). Die Samen von *Sterculia foetida* L. enthalten 30 pC. eines hellgelben, bei 3° noch flüssigen Oels von 0,923 spec. Gew. die Samen von *Calophyllum inophyllum* L. 54,3 pC. eines grünlichgelben, bitter und aromatisch schmeckenden, bei + 5° erstarrenden Oels von 0,942 spec. Gew.

Schmarotzerpflanzen.

Luca (2) hat im Anschluſs an seine Versuche über den Gehalt der Tillandsia diantho'idea (3) an unorganischen Bestandtheilen, auch den Aschengehalt einer gröſseren Anzahl von schmarotzenden Orchideen und Bromeliaceen ermittelt. Die qualitative Analyse ergab die gewöhnlichen Aschenbestandtheile.

Aloë.

C. Kossmann (4) giebt an, die Aloë vom Cap bestehe aus zwei Körpern, von welchen der eine in Wasser löslich, der andere darin unlöslich sei. Beide lösen sich in Alkohol und spalten sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in gährungsfähigen und alkalische Kupferoxydlösung reducirenden Zucker und in braune harzartige Säuren, welchen Kossmann die Namen *Aloëretinsäure* und *Aloëresinsäure* giebt, obwohl die Eigenthümlichkeit

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 574. — (2) Compt. rend. LIII, 244; Chem. Centr. 1861, 814. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 540. — (4) J. pharm. [3] XL, 177; Pharm. J. Trans. [2] III, 268; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 232

dieser Körper ganz ungenügend festgestellt ist und mit einer dieser Benennungen schon von Schunck und von Mulder (1) ein Zersetzungsproduct der Aloë durch Salpetersäure bezeichnet worden ist. Kossmann erwähnt der früheren Untersuchungen von Smith (2), Stenhouse (3) und von Robiquet (4) über die Bestandtheile der Aloë mit keinem Wort.

Rochleder (5) hat Untersuchungen mitgetheilt, welche Czumpelick über die *Aloë socotorina* ausgeführt hat. Wird diese mit verdünnter Natronlauge in einer Destillirblase so lange gekocht, bis das im Anfange starke Schäumen aufhört, so erhält man ein Destillat, welches auf Zusatz von Schwefelsäure angenehm nach Kiefernholz riecht und eine sehr kleine Menge einer flüchtigen Base und ein blafsgelbliches, dickflüssiges, angenehm riechendes ätherisches Oel enthält. Die alkalische Aloëlösung enthält einen krystallisirbaren Körper, mehrere Harze und wenig einer flüchtigen fetten Säure. Versetzt man die klare Flüssigkeit mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so erhält man nach dem Verdunsten der intensiv gelben Lösung einen ebenso gefärbten krystallinischen Rückstand. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Ammoniak, so färbt sich dies carminroth. Der krystallinische Rückstand liefert beim Kochen mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle beim Erkalten des Filtrates ungefärbte Krystalle, die sich ohne Färbung in Alkalien lösen und ohne Rückstand flüchtig sind. Das von Smith (6) aus der Barbados-Aloë dargestellte Aloïn konnte nicht erhalten werden.

Ficus sylvestris und Ficus doliaria.

Th. Peckolt (7) hat Versuche über das Verhalten und die Zusammensetzung des Milchsaftes einiger südamerikanischen Ficusarten (*F. sylvestris* St. Hilaire und

(1) Jahresber. f. 1849, 330. — (2) Jahresber. f. 1850, 545. — (3) Jahresber. f. 1850, 545. — (4) Jahresber. f. 1856, 679. — (5) Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abth.), 493; J. pr. Chem. LXXXIV, 436; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 5. — (6) Jahresber. f. 1850, 545. — (7) Arch. Pharm. [2] CV, 31.

F. doliaria Mart.) angestellt, welche unsere Kenntnifs über die Natur der darin enthaltenen Substanzen nicht wesentlich bereichern (1). Der auch im ganz frischen Zustande stark sauer reagirende rahmartige Milchsaft trocknet an der Sonne zu einer röthlichgelben, elastischen, der Gutta-Percha ähnlichen Masse ein, welche leicht in Aether und Chloroform, kaum in Alkohol löslich ist. Beim Filtriren hinterläfst die frische Milch auf dem Filter eine lederartige weifse Masse, welche einen caoutschoucartigen Stoff (auf die ganze Milch bezogen 111 p. M.), einen amorphen (52 p. M.) und einen körnigen (4,7 p. M.), nur in heifsem Alkohol und Aether löslichen Stoff, einen in kaltem Alkohol und Aether löslichen Körper (11,5 p. M.), einen harzigen Bitterstoff (2 p. M.) und eine wachsartige Substanz (3 p. M.) enthält. Die abfiltrirte hellbräunliche Flüssigkeit enthält eine wie unkrystallisirbarer Zucker sich verhaltende unkrystallisirbare Substanz (40 p. M.) und einen gummiartigen, nur in Wasser löslichen Körper (sammt den Salzen einer organischen Säure, Eiweifs, Gerbstoff und wenig einer freien organischen Säure 170 p. M.).

Lactuca virosa. (Lactucin.)

Nach Versuchen von A. Kromeyer, welche L. Bley mittheilt (2), krystallisirt der von Aubergier (3) als *Lactucin* bezeichnete krystallinische Bestandtheil des Lactucariums in perlmutterglänzenden Schuppen oder auch in rhombischen Tafeln, welche rein bitter schmecken, sich leicht in Alkohol aber wenig in Aether und kaltem Wasser lösen. Es ist kein Glucosid. Nach einer Analyse ist es $C_{22}H_{13}O_7$, nach einer anderen $C_{22}H_{14}O_8$. Bezüglich einiger sehr unvollständigen Angaben Kromeyer's über *Taraxacin*, *Syringin* und *Ligustrin* verweisen wir auf die Abhandlung. — G. F. Walz (4) giebt für ein in kaltem Alko-

(1) Vgl. auch Adriani über den Milchsaft der *Ficus elastica*, Jahresber. f. 1850, 520. — (2) Arch. Pharm. [2] CV, 8; N. Jahrb. pr. Pharm. XV, 109. — (3) Berzelius' Jahresber. XXIV, 522 u. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 828. — (4) N. Jahrb. Pharm. XV, 118 (vgl. auch Jahresber. f. 1856, 564).

hol lösliches Harz, welches Er aus der Mutterlauge des Lactucons erhielt, die Formel $C_{40}H_{29}O_7$. Vom Lenoir'schen Lactucon, $C_{40}H_{33}O_3$, ausgehend (1), vermuthet Er, das Lactucabitter sei $C_{40}H_{29}O_{19}$, das Lactucin $C_{40}H_{24}O_{13}$.

Artemisia Absynthium. (Absynthiin.)

A. Kromayer hat, wie H. Ludwig (2) mittheilt, den Bitterstoff aus Wermuth (*Artemisia Absynthium*) im reinen Zustande dargestellt und näher untersucht. Zur Darstellung desselben, des *Absynthiins*, wurde trockenes Wermuthkraut wiederholt mit heifsem Wasser ausgezogen, die vereinigten concentrirten Auszüge mit frisch geglühter Thierkohle behandelt, die mit kaltem Wasser ausgewaschene Kohle alsdann mit Alkohol ausgekocht, der Weingeist vom bitterschmeckenden Auszug abdestillirt und der Retorteninhalt langsam verdunstet, wobei sich das rohe Absynthiin als brauner, intensiv bitter schmeckender Balsam abschied. Dieser wurde mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, durch Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, heifs vom Schwefelblei abfiltrirt, worauf die schwachgefärbte Lösung beim langsamen Verdunsten nach und nach bräunlichgelbe balsamartige Tropfen ausschied, welche von der Flüssigkeit getrennt, nach längerem Stehen zu einer harten, undeutlich krystallinischen Masse erstarrten. Die Mutterlauge, wie auch die von der Thierkohle getrennte Flüssigkeit ergaben noch weitere Mengen unreinen Absynthiins. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe in Alkohol gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, darauf mit reiner Gerbsäurelösung versetzt, der entstehende, beim Umrühren pflasterartig werdende Niederschlag erst mit kaltem Wasser dann mit kaltem schwachem Weingeist gewaschen, in starkem Weingeist gelöst, die Lösung mit reinem ge-

(1) Ann. Ch. Pharm. LIX, 88; Berzelius' Jahresber. XXVII, 488. — (2) Arch. Pharm. [2] CVIII, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 49; Zeitschr. anal. Chem. I, 15.

Artemisia Absynthium. (Absynthiin.)

schlämmtem Bleioxyd vermischt, die Mischung nach Zusatz von etwas Wasser eingedunstet, der trockene Rückstand mit Weingeist ausgekocht und das resultirende farblose Filtrat (welches frei von Bleioxyd und von Gerbsäure war) an einem mäfsig warmen Orte der langsamen Verdunstung überlassen, wobei das Absynthiin als gelbliche pulverige Masse hinterblieb (1). Aus der weingeistigen Lösung erhält man das Absynthiin in schwach gelblich gefärbten öligen Tropfen, welche zu einer undeutlich krystallinischen harten Masse erstarren, die unter dem Mikroscop tafelartige Krystalle erkennen läfst; die ätherische Lösung liefert es als farblose, durchsichtige, zusammenhängende Masse, die später undurchsichtig wird und sich zu einem farblosen luftbeständigen Pulver zerreiben läfst. Das Absynthiin reagirt neutral, schmeckt intensiv bitter, wermuthartig und hat einen aromatischen, an Wermuth erinnernden Geruch. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heifsem Wasser etwas löslicher, es tritt dabei Wermuthgeruch auf; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich und es wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser nach und nach in weifsen Flocken abgeschieden. Es schmilzt zwischen 120 und 125°, stärker erhitzt wird es zersetzt, unter Entwickelung scharf reizender Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer anfänglich bräunlichen, dann grünlichblauen Flüssigkeit, welche auf Zusatz einiger Tropfen Wasser prächtig blau wird; auf Zusatz von mehr Wasser verschwindet diese Färbung. Wird eine alkoholische Absynthiinlösung mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt, so entsteht ein braunrothes Gemisch, welches auf Zusatz

(1) Bezüglich einer zweiten Methode, nach welcher das Absynthiin aus dem wässerigen Decoct des Krauts oder aus dem ausgeprefsten Safte desselben mittelst Galläpfelaufgufs gefällt wird, verweisen wir auf die Abhandlung (vgl. übrigens auch S. 749 die ähnliche Methode zur Darstellung des Menyanthins).

einiger Tropfen Wasser schön violett wird. Beim Kochen des Absynthiins mit verdünnter Schwefelsäure wird es in ein braunes Harz verwandelt, die überstehende rothbraune Lösung schillert bei auffallendem Licht schön gelbgrün; Zucker findet sich in derselben nicht vor. Ebenso trat derselbe nicht bei Behandlung des Absynthiins mit concentrirter Salzsäure auf. Concentrirte Salpetersäure greift das Absynthiin erst in der Hitze unter Zerstörung an. Mischt man eine alkoholische Lösung des Absynthiins bis zur eben eintretenden Trübung mit Wasser und darauf mit Gerbsäurelösung, so erhält man einen rein weifsen, beim Umrühren pflasterartig werdenden Niederschlag von *gerbs. Absynthiin*, welches nach dem Waschen und Trocknen bei 100° eine grauliche, leicht zu pulvernde Masse darstellt. Kalilauge wie auch Ammoniak lösen das Absynthiin mit braunrother Farbe, fügt man zur kalischen Lösung Salzsäure, so wird die Mischung gelbgrün schillernd, aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich bei Salzsäurezusatz etwas Absynthiin ab, welches sich im Ueberschusse derselben mit rosenrother Farbe wieder auflöst; erhitzt man letztere Lösung, so färbt sie sich braunroth und schillert bei auffallendem Lichte gelbgrün. Alkalische Kupferoxydlösung wird durch Absynthiin nicht reducirt; eine ammoniakalische von salpeters. Silberoxyd giebt damit erwärmt einen Spiegel von metallischem Silber. Absynthiinlösungen werden durch Metallsalzlösungen nicht gefällt. — Die Analyse des reinen Absynthiins hat Zahlen ergeben, welche zur Formel $C_{40}H_{29}O_9$ (= $C_{40}H_{28}O_8$ + HO) führen; aus der Formel des gerbs. Absynthiins leitet Kromeyer die Formel $C_{58}H_{39}O_{22}$ = $C_{40}H_{29}O_9$ + $C_{18}H_8O_{12}$ + 2 HO ab. Kromeyer glaubt das Absynthiin als einen Aldehyd betrachten zu müssen.

Marrubium vulgare. (Marrubiin.)

Kromeyer hat, nach Ludwig's (1) Mittheilung, auch den reinen Bitterstoff des weifsen Andorn (*Marrubium*

(1) Arch. Pharm. [2] CVIII, 257.

Marrubium vulgare. (Marrubiin.)

vulgare) dargestellt. Der Bitterstoff des Andorns, das *Marrubiin*, wurde in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des Absynthiins angegeben ist (vgl. S. 745), als eine im rohen Zustande balsamartige Masse erhalten, welche zur Reinigung in Alkohol gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und alsdann mit Bleiessig versetzt wurde. Hierdurch wird das Marrubiin nicht gefällt, dasselbe scheidet sich nach dem Entfernen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff, beim langsamen Verdampfen der vom Schwefelblei abgetrennten Flüssigkeit als hellbräunliche Oeltröpfchen ab, welche von der Mutterlauge getrennt krystallinische Beschaffenheit annehmen; es krystallisirt indessen nur ein Theil des Marrubiins, während ein grofser Theil, der übrigens in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem krystallisirten übereinstimmt, nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann; Kromeyer bezeichnet diesen letzteren als *amorphes Marrubiin*. Auch bei der Darstellung des Marrubiins aus frischem Kraute wurde es der Hauptmasse nach im amorphen Zustande erhalten. Das reine Marrubiin krystallisirt aus Aether in farblosen rhombischen Tafeln oder dicken vierseitigen Zwillingskrystallen; aus Weingeist krystallisirt es in Nadeln. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich (wefshalb man den bitteren Geschmack des Marrubiins erst nach einiger Zeit bemerkt), in heifsem etwas löslicher; Alkohol und Aether lösen es leicht; die Lösung reagirt völlig neutral. Das Marrubiin schmilzt bei 160°, beim Erkalten krystallinisch erstarrend; bei höherer Temperatur entwickelt es weifse, stechend reizend riechende Dämpfe; im Glasröhrchen erhitzt destillirt es in öligen Tröpfchen, unter Verbreitung stechend senfölartig riechender Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst das Marrubiin mit braungelber Farbe; concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Erhitzen nicht ein; ebenso concentrirte Salpetersäure nicht in der Kälte, in der Wärme löst es sich mit gelber Farbe. Von Alkalien wird das Marrubiin weder in der Kälte, noch in

der Wärme auffällig verändert. Eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Silberoxyd wird durch Marrubiinlösung nur schwach reducirt. Von Metallsalzen wird die Lösung ebenfalls nicht verändert; auch durch Gerbsäure wird sie nicht gefällt.

Menyanthes trifoliata. (Menyanthin.)

Der Bitterstoff aus dem Bitterklee, *Menyanthes trifoliata*, das *Menyanthin* (1), kann im reinen Zustande nach Kromeyer entweder in gleicher Weise wie das Absynthiin (vgl. S. 745) abgeschieden und gereinigt werden, oder man verfährt nach der folgenden Methode. Die heifs bereiteten, etwas concentrirten Auszüge des Bitterklees werden nach dem Erkalten mit Galläpfelaufgufs ausgefällt (2), der gut ausgewaschene Niederschlag mit feingeschlämmtem Bleioxyd und Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, das im Wasserbade zur Trockene gebrachte Gemenge mit 85procentigem Weingeist ausgekocht, von dem Filtrat der Weingeist abdestillirt, der flüssige Rückstand von einem gallertartigen Körper abfiltrirt und der langsamen Verdunstung überlassen. Das sich abscheidende bräunliche, terpentinartige, unreine Menyanthin wird nun mit Aether erschöpft und dadurch von einem grünen, kratzend schmeckenden Harze befreit, das in Aether unlösliche Menyanthin in heifsem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit reiner Gerbsäurelösung gefällt, der beim Umrühren pflasterartig werdende Niederschlag in Alkohol gelöst, mit geschlämmtem Bleioxyd eingetrocknet, der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, die Lösung mit Thierkohle behandelt, heifs filtrirt, mit etwas Wasser versetzt und der Verdunstung überlassen. Das Menyanthin scheidet sich nach und nach als eine fast farblose, terpentinartige, über

(1) Vgl. aufser in der S. 747 angef. Abhandl. auch Zeitschr. anal. Chem. I, 15. — (2) Bei der Fällung des Menyanthins aus dem frisch ausgeprefsten Safte wurde aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ein in heifsem Wasser löslicher, saurer, öliger, kratzend bitter schmeckender Körper erhalten.

Schwefelsäure fest werdende Masse ab. Diese ist amorph, fast weifs, zerreiblich, luftbeständig, neutral und schmeckt intensiv und rein bitter. Beim Erhitzen beginnt das Menyanthin zwischen 60 und 65° zu erweichen, bei 115° wird es dünnflüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen, durchsichtigen, harten Masse. Bei höherer Temperatur entwickelt es anfangs aromatische, dann scharf senfölartig riechende Dämpfe. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Weingeist; in Aether ist es unlöslich. Alkalien lösen es anscheinend ohne Veränderung. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure unter verschiedener Färbung. Die wässerige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. — Wird das Menyanthin mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, so trübt sich die Mischung bald, es destillirt ein schweres, farbloses, bittermandelölartig riechendes Oel, das *Menyanthol* über, welches schwach sauer reagirt und ammoniakalische Silberlösung reducirt; die in der Retorte bleibende Flüssigkeit enthält gährungsfähigen Zucker. Bei dieser Spaltung wird ein Theil des Menyanthins in eine braune harzige Masse verwandelt. — Die Analyse des Menyanthins ergab Zahlen, welche der Formel $C_{44}H_{36}O_{22}$ entsprechen; dem gerbs. Menyanthin kommt die Formel $C_{80}H_{52}O_{46} = C_{44}H_{36}O_{22}$, $2\,C_{18}H_{8}O_{12}$ zu. Kromeyer weist auf die Aehnlichkeit des Menyanthins mit dem Pinipikrin, welches auch die gleiche Zusammensetzung hat, hin.

Tamarix mannifera.

Berthelot (1) hat zwei Mannasorten, *Manna vom Sinai* und *Manna von Kurdistan* auf ihre Bestandtheile untersucht. Die Manna vom Sinai fliefst, nach den Untersuchungen von Ehrenberg und Hemprich, wie viele andere Mannaarten, in Folge des Stichs eines Insects,

(1) Compt. rend. LIII, 583; Instit. 1861, 329; Ann. ch. phys. [3] LXVII, 82; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 29; Rép. chim. appliquée III, 442; J. pr. Chem. LXXXV, 317.

der *Coccus maniparus*, aus der *Tamarix mannifera* Ehr. aus. Die Manna vom Sinai bildete einen dicken gelblichen Syrup; die in den Bergen von Kurdistan gesammelte Manna war ein fast fester Teig, gemengt mit Blättern der Galleiche, von welcher sie vorzugsweise gesammelt wird. Nach Abzug des Gehalts an Wasser und vegetabilischen Resten ergab sich für beide Mannasorten in 100 Th. :

	Manna vom Sinai	*Manna von Kurdistan*
Rohrzucker	55	61
Umgewandelter Zucker (Levulose u. Glucose)	25	16,5
Dextrin u. verwandte Materien.	20	22,5.

Trapa natans. Gorup-Besanez (1) hat die Analyse der Asche von *Trapa natans* und des Teichwassers, in welchem die Pflanze bei Nürnberg vorkommt, analysiren lassen. *A* ist die von Th. Klinksieck ermittelte Zusammensetzung der Asche der im Juni gesammelten Pflanze (Hoch- und Niederblätter und Wurzeln); *B* die Analyse der im Mai gesammelten Pflanze von Fr. Stern; *C* die Analyse der Früchte von H. Herzogenrath (sämmtlich in Procenten, nach Abzug von Kohle und Sand; *D* die Zusammensetzung in 100 Th. des (in 10,000 Th. Wasser 0,8044 Th. betragenden) geglühten Teichwasserrückstandes:

	Aschenproc.	SiO_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	KO	NaO	Cl	SO_3
A	15,92	27,34	23,40	14,70	17.65	5,15	6,06	2,71	0,46	2,53
B	29,46	28,66	29,62	7,57	14,91	7,56	6,89	1,41	0,65	2,73
C	7,75	4,84	68,60	9,68	9,77	0,91	1,26	0,62	0,41	3,92
D	—	1,90	1,11	0,15	42,24	18,08	9,07	9,21	1,18	17,08.

Gorup-Besanez folgert aus dem beträchtlichen Gehalt der Asche an Eisen- und Manganoxyd, sowie aus dem geänderten Verhältnifs der Bestandtheile der Asche und des Sumpfwassers, dafs bei der Aufnahme der Nahrungsstoffe auch durch die Wasserpflanzen eine Auswahl stattfinde.

(1) Ann. Ch. Pharm, CXVIII, 220; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 250; Chem. Centr. 1861, 794; Rép. chim. pure IV, 48.

Croton erythraema.

Th. Peckolt (1) hat den blutrothen Saft des in Brasilien einheimischen Drachenblutbaums, *Croton erythraema* Matt., auf seine Bestandtheile untersucht. Er findet in demselben, aufser Gerbstoff, Gallussäure, Schleim, Pectin, Eiweifs, Zucker, Farbstoff, Harz und unorganischen Salzen, eine der Gerbsäure verwandte Säure, welche *Erythraeminsäure* genannt wird. Dieselbe scheidet sich beim Vermischen des frischen Saftes mit Wasser als geschmack- und geruchloses ziegelrothes Pulver aus, ist in kaltem Wasser und in Aether unlöslich, löslich in Alkohol und in Alkalien und fällbar durch Leim, Eisenoxyd- und Bleioxydsalze.

Wurzel von Aspidium Filix mas. (Aspidin.)

C. Pavesi (2) hat aus den Wurzeln von *Aspidium filix mas*, unter Anwendung eines umständlichen, in der Abhandlung näher zu ersehenden Verfahrens eine dickliche, ölig-harzige, gelbliche Masse von scharfem bitterem Geschmack erhalten, welche sich nicht in Wasser, Ammoniak, Kali und Natron löst, auch nicht von verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure angegriffen wird; dagegen löst sie sich in Alkohol und in Aether. Pavesi nennt diese „eigenthümliche complexe Substanz“ welcher Er die anthelmintische Wirkung der Farrenkrautwurzel zuschreibt, Aspidin.

Wurzel von Arnica montana.

G. F. Walz (3) hat, im Anschlufs an seine Versuche mit den Blüthen und dem Kraut (4) der *Arnica montana*, auch die Wurzel dieser Pflanze auf ihre Bestandtheile untersucht. Bei der Destillation der Wurzel mit Wasser erhält man, neben wenig ätherischem Oel (aus 10 Pfd. etwa 2 Unzen), ein sauer reagirendes Wasser, in welchem Walz, nach der Analyse der Barytsalze, die Anwesenheit von Capron- und Caprylsäure annimmt. Für den bei 251° siedenden Theil des ätherischen Oels findet Er die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_4$ (caprons. Caproyl?), für das durch

(1) Arch. Pharm. [2] CVIII, 142. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 604. — (3) N. Jahrb. Pharm. XV, 329; Arch. Pharm. [2] CVIII, 1; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 1. — (4) Jahresber. f. 1860, 544.

Behandlung des Oels mit alkoholischer Kalilauge entstandene saure Zersetzungsproduct die Formel der Capronsäure, $C_{12}H_{12}O_4$, und für den hierbei unverändert gebliebenen Antheil des Oels die mit obiger Ansicht von der Zusammensetzung des Oels nicht in Einklang zu bringende Formel $C_{24}H_{10}O_4$. Aus dem Fett der Arnica erhielt Er durch Verseifung eine bei 48° schmelzende Säure (nach der Analyse $C_{26}H_{26}O_4$); die früher als Wachs bezeichnete Substanz wurde als eine wasserhaltige Verbindung dieser Säure mit Magnesia erkannt. Der wässerige Auszug der Wurzeln enthält neben viel Gerbstoff nur wenig Arnicin. Letzteres läfst sich aus dem weingeistigen Auszug der mit Wasser erschöpften Wurzeln in der früher beschriebenen Weise, jedoch in kleinerer Menge als aus den Blumen gewinnen. Durch Behandlung des Arnicins mit Kali in weingeistiger Lösung soll sich, neben einem ölartigen, dem Arnicaöl ähnlichen Körper, Buttersäure erzeugen. Für ein in Aether lösliches Harz der Arnicawurzel giebt Walz die Formel $C_{40}H_{30}O_{12}$, für ein in Aether unlösliches Harz $C_{40}H_{30}O_{24}$, und für einen in Wasser löslichen gelben Farbstoff $C_{40}H_{30}O_{24}$. Für das Arnicin wird neuerdings die (von der früheren $C_{70}H_{54}O_{14}$) abweichende, aber ebensowenig sichere Formel $C_{40}H_{30}O_8$ aufgestellt.

Wurzel von Gentiana lutea.

H. Ludwig (1) beschreibt einige Versuche, aus dem Extract der Wurzel von *Gentiana lutea* den Bitterstoff zu isoliren. Der Bitterstoff wird der wässerigen Lösung des Extracts durch Thierkohle entzogen, während in der bräunlichgelben Flüssigkeit neben viel nicht krystallisirbarem Zucker ein Körper bleibt, welcher derselben die Fähigkeit ertheilt, stark ins Grüne zu schillern. Der durch heifsen Weingeist der Thierkohle entzogene Bitterstoff ist noch gelb, unkrystallisirbar und reducirt alkalische Kupferoxydlösung.

(1) Arch. Pharm. [2] CVII, 132.

Wurzel von Daucus Carota. (Carotin.)

A. Husemann (1) hat den zuerst von Wackenroder (2), dann von Zeise (3) untersuchten Farbstoff der Möhre, das Carotin, sowie einen zweiten, von Bödeker beobachteten farblosen und krystallisirbaren Bestandtheil derselben Wurzel einer näheren Untersuchung unterworfen. Zur Gewinnung beider Substanzen werden die zerriebenen Mohrrüben ausgepreſst, der Preſsrückstand wiederholt mit Wasser ausgewaschen und die vereinigten Flüssigkeiten mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Gallustinctur (welche die Ausscheidung des Coagulums befördert) versetzt. Der zähe, durch Pressen von der eingeschlossenen Flüssigkeit befreite Niederschlag wird im halbtrockenen Zustande 6 bis 7 mal mit 5 bis 6 Vol. 80 procentigem Weingeist ausgekocht und der Rückstand zur Entziehung des Carotins mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Der alkoholische Auszug enthält neben Mannit, Zucker, einem fetten Oel und etwas Carotin die farblose, krystallisirbare Substanz, welche Husemann *Hydrocarotin* nennt. Der Mannit wurde nur in überjährigen, nicht in frischen Wurzeln gefunden. Das Hydrocarotin scheidet sich bei längerem Stehen der alkoholischen Auszüge in blätterigen Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol, zuletzt durch Auskochen mit Wasser von Mannit befreit werden. Es ist geruch- und geschmacklos, krystallisirt in groſsen seideglänzenden Blättchen, aus Aether in flachen rhombischen Tafeln, ist leichter als Wasser (von dem es nicht benetzt wird), schmilzt bei 126°,8 und löst sich in Alkohol, leichter noch in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, ätherischen Oelen und in Chloroform. Aus der Analyse berechnet Husemann die Formel $C_{36}H_{30}O_2$. Das Hydrocarotin wird über 100° gelb bis gelbroth; nach dem Schmelzen bleibt es amorph und ist dann in Benzol

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 200; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 343; Rép. chim. pure III, 407. — (2) Berzelius' Jahresber. XII, 277. — (3) Ann. Ch. Pharm. LII, 380.

Wurzel von Daucus Carota. (Carotin.)

und Schwefelkohlenstoff schwerer löslich; die alkoholische Lösung wird weder durch Metallsalze noch durch Gerbsäure gefällt; es ist unveränderlich bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien, starken Säuren und Oxydationsmitteln; mit rauchender Salpetersäure scheint eine Nitroverbindung zu entstehen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth, löst sich in gelinder Wärme vollständig und wird durch Wasser, wie es scheint unverändert, aber amorph, wieder abgeschieden. Mit Chlor behandelt entsteht ein harzartiges Substitutionsproduct, dessen Chlorgehalt der Formel $C_{36}H_{26}Cl_4O_2$ entspricht. Mit Brom bildet sich ein ähnlicher Körper, $C_{36}H_{27}Br_3O_2$, dessen ätherische Lösung an alkoholische Kalilösung das Brom abgiebt, unter Bildung eines gelbrothen, in Schwefelkohlenstoff mit blutrother Farbe löslichen Körpers. Auch Jod scheint unter dem Einfluſs des Sonnenlichts substituirend auf das Hydrocarotin einzuwirken. — Zur Gewinnung des Carotins vermischt man den möglichst concentrirten fast schwarzen Auszug des Coagulums mittelst Schwefelkohlenstoff mit dem gleichen Vol. absoluten Alkohols, wo sich beim Stehen an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten nach und nach groſse quadratische, goldgrün glänzende Krystalle bilden, welche durch Behandlung mit heiſsem starkem Alkohol von einem gelblichen amorphen Körper befreit werden. Es ist rothbraun, nach dem Trocknen lebhaft roth, wird im Lichte aber heller, riecht nach der Wurzel von *Iris florentina*, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und ätherischen Oelen, schwer in Aether, Chloroform und in Alkohol. Aus Benzol krystallisirt es in scharf ausgebildeten mikroscopischen Würfeln, welche von auſsen nach innen nach und nach farblos und damit amorph, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, aber leichtlöslich in Aether und Alkohol werden. Eine ähnliche Veränderung wie im Lichte erleidet das Carotin auch in böherer Temperatur. Der Schmelzpunkt liegt bei 167°,8. Beim Krystallisiren des reinen Carotins aus Schwefelkohlen-

stoff oder Benzol bilden sich bei langsamer Verdunstung weiſse, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Efflorescenzen, ein Hydrat des Carotins, welches bei der Berührung unter Verlust des Wassers flüssig wird und dabei in blutrothes krystallinisches oder in hellgelbes amorphes Carotin übergeht. Für das unveränderte Carotin berechnet Husemann die Formel $C_{36}H_{24}O_2$; Er vermuthet, daſs der aus dem Bromhydrocarotin durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung entstehende, in Schwefelkohlenstoff mit hochrother Farbe lösliche Körper Carotin sei und daſs die in den ersten Stadien ihrer Entwickelung weiſse Mohrrübe nur Hydrocarotin enthalte, welches durch Oxydation in Carotin übergehe. Das Carotin verhält sich indifferent gegen Metallsalze, Säuren und Alkalien, wie das Hydrocarotin; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure langsam mit purpurblauer, die gelbe Modification dagegen, so wie die durch Licht oder Wärme veränderte Substanz mit umbrabrauner Farbe. Aus der blauen Lösung in Schwefelsäure wird durch Wasser amorphes Carotin in dunkelgrünen Flocken gefällt. Wässerige schweflige Säure färbt das Carotin nach und nach kaffeebraun, trockene schweflige Säure dunkelindigblau, ohne weitere Veränderung. Wässerige Kalilauge verwandelt die Farben wieder in Roth. Mit Chlor entsteht ein weiſses bei 120° schmelzendes Substitutionsproduct von der Formel $C_{36}H_{20}Cl_4O_2$.

Wurzel von Bryonia alba.

Bezüglich des von Walz in der Wurzel von *Bryonia alba* aufgefundenen und als *Bryonitin* beschriebenen (1) krystallisirbaren Körpers giebt Er jetzt (2) an, daſs dasselbe nichts weiter als eine fette Säure und durch anhängendes Bryonin bitter schmeckendes verseifbares Fett gewesen sei. — Walz (3) theilt weiter mit, daſs der

(1) Jahresber. f. 1858, 521. — (2) N. Jahrb. Pharm. XVI, 8. — (3) N. Jahrb. Pharm. XVI, 10.

früher (1) als *Colocynthitin* beschriebene Bestandtheil der Coloquinten nach neueren Versuchen ein krystallisirbares, völlig geschmackloses Harz sei.

Wurzel von Saponaria officinalis. (Saponin.)

Rochleder (2) theilt Versuche von Payr mit, nach welchen derselbe die in einer Lösung von Saponin durch Salzsäure ausgeschiedenen Flocken durch Behandeln ihrer weingeistigen Lösung mit Salzsäuregas weiter und vollständig gespalten hat, und dabei eine der Chinovasäure ähnliche, aber nicht mit dieser identische Substanz erhielt.

Süfsholzwurzel. (Glycyrrhizin.)

Gorup-Besanez (3) hat gefunden, dafs das zuerst von A. Vogel j. (4), dann von Lade (5) untersuchte Glycyrrhizin ein Glucosid ist. Er bereitete dasselbe aus russischer Süfsholzwurzel, welche ein weniger gefärbtes und leichter zu reinigendes Product giebt, als die aus Spanien kommende Wurzel. Der wässerige Auszug der Wurzel wird aufgekocht und das concentrirte geklärte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die ausgeschiedene dunkelbraune Masse wird durch Behandeln mit Wasser von aller Schwefelsäure befreit, wiederholt in 82 procentigem Alkohol gelöst und die nicht zu concentrirte Lösung mit kleinen Mengen von Aether versetzt, so lange noch ein dunkler harzartiger Körper sich ausscheidet. Das Filtrat hinterläfst dann beim Verdunsten einen hellgelben amorphen Rückstand, der sich leicht pulvern läfst und nur eine Spur (0,2 pC.) Asche hinterläfst. Das so erhaltene Glycyrrhizin ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und auch in Aether löslich; Alkalien lösen es mit rothgelber Farbe. Die wässerige Lösung wird durch Chlorbaryum, schwefels. Magnesia, schwefels.

(1) Jahresber. f. 1858, 532. — (2) Vgl. in der S. 743 angef. Abhandl. Weitere Mittheilungen über das Saponin, welche Rochleder gemacht, sind im Jahresber. f. 1862 zu besprechen. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 236; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 246; Chem. Centr. 1861, 798; Rép. chim. pure IV, 30. — (4) Berzelius' Jahresber. XXIII, 236. — (5) Ann. Ch. Pharm. LIX, 224; Berzelius' Jahresber. XXVII, 486.

Kupfer, Eisenchlorid uud Bleiessig gefällt. Bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich das Glycyrrhizin in ein braungelbes, sprödes, in siedendem Wasser unschmelzbares Harz, *Glycyrretin*, und in Zucker, welcher beim Verdampfen der von der Säure befreiten Lösung als bräunlicher, nicht krystallisirbarer, gährungsfähiger und Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirender Syrup zurückbleibt. Das Glycyrretin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Alkalien. Die amaranthrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird allmälig purpurviolett und bei der Verdünnung mit Wasser violett, unter Fällung eines blauschwarzen Körpers. Die alkoholische Lösung des Harzes (nicht aber die des Glycyrrhizins) läfst sich durch Thierkohle entfärben. Die Analyse des möglichst gereinigten fast weifsen Glycyrretins führte zu keinen übereinstimmenden Zahlen. Gorup-Besanez berechnet aus seinen Analysen für das Glycyrrhizin vorläufig die Formel $C_{48}H_{36}O_{18}$, für die Bleiverbindung $C_{48}H_{36}O_{18}$, 6 PbO, HO, und für die Kalkverbindung 2 $C_{48}H_{36}O_{18}$, 3 CaO, 4 HO. Da die Zusammensetzung für das Glycyrretin noch unbekannt ist, so bleibt auch die Gleichung $C_{48}H_{36}O_{18} + 2 HO = C_{36}H_{26}O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}$ für die Spaltung durch Säuren noch problematisch.

Wurzel von Toddalia aculeata.

Fr. Schnitzer (1) findet in der schon von Weber (2) untersuchten Lopezwurzel ein in Aether und in Alkohol leicht lösliches Harz, ein in Aether leicht und in Alkohol schwer lösliches Harz, ein in Aether nicht aber in Alkohol leicht lösliches Harz, ätherisches Oel, Bitterstoff, Gerbstoff, Gummi, Zucker, Pectin, Stärkmehl, Oxalsäure und Citronensäure. Auch die 0,6 pC. betragende Asche der Wurzel wurde analysirt.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 1; Chem. Centr. 1862, 42. — (2) Jahresber. f. 1859, 572.

Von dem Phloridzin sich ableitende Verbindungen.

Versetzt man, nach O. Schmidt und O. Hesse (1), ein Gemisch von feinzerriebenem Phloretin und Aether nach und nach mit Brom, bis bei gelinder Erwärmung keine Absorption mehr stattfindet, so erhält man *Quadribromphloretin*, $C_{30}H_{10}Br_4O_{10}$, welches, nach der Entfernung des Broms und der Bromwasserstoffsäure durch siedendes Wasser, aus heifsem Alkohol in kleinen blafsgelben Nadeln krystallisirt. Es schmilzt zwischen 205 und 210° unter Zersetzung, ist in heifsem Wasser unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Natronlauge und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe; die ammoniakalische Lösung wird nach einiger Zeit braun. Kalkwasser färbt es beim Kochen violett, unter Bildung einer amorphen Substanz. Das Quadribromphloretin bildet sich auch bei Behandlung von Phloridzin mit Brom. Durch überschüssiges Brom wird das Phloretin zersetzt, indem in Nadeln krystallisirbare Körper entstehen, welche Gemenge von Substitutionsproducten des Phoroglucins zu sein scheinen. Wirkt das Brom auf ein kalt gehaltenes Gemenge von Phloretin und Aether ein, so bildet sich ein Gemenge von Quadribromphloretin mit Tribromphloretin, welches letztere in Alkohol etwas löslicher ist.

H. Hlasiwetz (2) hat gemeinschaftlich mit L. Pfaundler weitere Untersuchungen über das Phloroglucin (3), $C_{12}H_6O_6 + 2H_2O_2$, angestellt. — *Nitrophloroglucin*, $C_{12}H_5(NO_4)O_6$, bildet sich bei vorsichtigem und allmäligem Eintragen von Phloroglucin in mäfsig erwärmte etwas verdünnte Salpetersäure. Aus der dunkelrothen Lösung erhält man warzig gruppirte Krystalle, welche

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 103; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 191; Chem. Centr. 1861, 832; Rép. chim. pure III, 478. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 451; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 199; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 475; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 487; Chem. Centr. 1861, 609; Rép. chim. pure III, 459; J. pharm. [3] XLI, 87. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 701.

Von dem Phloridzin sich ableitende Verbindungen.

nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rothgelbe glänzende Schuppen oder Blättchen von schwach bitterem Geschmack bilden. *Acetylphloroglucin* entsteht bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Phloroglucin unter Entwickelung von Salzsäure als weifse, in Wasser unlösliche Masse, welche aus Alkohol in farblosen, in der Wärme Essigsäure entwickelnden Prismen krystallisirt. Da die Acetylderivate des Phoroglucins unter sich polymer sind, so läfst es die Analyse unentschieden, ob 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Acetyl substituirt werden. *Benzoylphloroglucin*, $C_{12}H_3(C_{14}H_5O_2)_3O_6$, bildet weifse glänzende Schüppchen und wird durch Behandlung des Products der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phloroglucin mit kochendem Alkohol, worin es fast unlöslich ist, rein erhalten (1). Verbindungen des Phloroglucins mit Alkalien entstehen als ölige, nach und nach krystallinisch werdende, zerfliefsliche Massen, wenn man beide Körper in concentrirter alkoholischer Lösung mischt. Aus einer nicht zu verdünnten Auflösung von Phloroglucin in Ammoniak setzen sich beim Stehen an der Luft nach einigen Stunden Krystalle des Amids des Phloroglucins, des *Phloramins*, $C_{12}H_7NO_4$, ab. Nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser bildet es dünne glänzende Blättchen, welche im feuchten Zustande sich an der Luft sehr schnell braun färben. Das Phloramin ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; es schmeckt schwach adstringirend, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und wird durch Blei- und Silbersalze gefällt; die Silberverbindung wird in der

(1) A. Wurtz (Rép. chim. pure III, 459) bemerkt, dafs man von der Zusammensetzung der obigen Benzoylverbindung ausgehend, das Phloroglucin als einen dreiatomigen Alkohol $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_3)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, und das Phloramin als dem gemischten Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\\(C_{12}H_3)'''\\H_2\end{matrix}\right.\begin{matrix}\}N\\ \}O_4\end{matrix}$ angehörig betrachten könne.

Von dem Phloridzin sich ableitende Verbindungen.

Wärme reducirt. Durch Alkalien wird es allmälig unter Färbung zersetzt; Säuren bilden damit gut krystallisirte Verbindungen. Bei 100° wird es unter fortwährendem Gewichtsverlust bräunlichgelb und unlöslich in Wasser. Durch trockenes Ammoniakgas wird das Phloroglucin ebenfalls in Phloramin verwandelt. *Salzs. Phloramin*, $C_{12}H_7NO_4, HCl + H_2O_2$, krystallisirt aus Wasser in strahlig vereinigten Krystallen, welche bei 100° wasserfrei werden. *Salpeters. Phloramin*, $C_{12}H_7NO_4$, NHO_6, bildet glänzende, fast bronzefarbige Nadeln oder Blättchen, welche im feuchten Zustande sich zersetzen. *Schwefels. Phloramin*, $2(C_{12}H_7NO_4)$, $S_2H_2O_8 + 2H_2O_2$, krystallisirt in spröden langen Nadeln, welche sich, wie die anderen Salze, in Alkohol lösen und bei 100° wasserfrei werden. Das essigs. Salz krystallisirt nicht, wohl aber das oxalsaure. Erwärmt man Phloramin mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich *Sulfophloraminschwefelsäure*, welche nach dem Sättigen mit kohlens. Baryt, Zersetzen des heifsen Filtrats mit Schwefelsäure und Entfärben mit Thierkohle, beim Verdunsten in farblosen Nadeln krystallisirt. Die selbst sehr verdünnte Lösung dieser Säure färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, wie die Tyrosinschwefelsäure (1). Die für das Tyrosin characteristische Reaction mit salpeters. Quecksilberoxyd giebt das Phloramin dagegen nicht. — Läfst man eine ammoniakalische Lösung von Phloroglucin unter öfterem Erneuern des Ammoniaks an der Luft stehen, so verschwindet das anfangs gebildete Phloramin, indem die Lösung zu einer schwarzen spröden Masse eintrocknet, welche in Ammoniak sich wieder löst und durch Säuren daraus fällbar ist. Hlasiwetz stellt für das Phloroglucin die Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und für das Phloramin die Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$ auf; das darin enthaltene Radical, $C_{12}H_5O_4$,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 578.

wäre dasselbe, welches Hesse (1) in dem Chinonamid, in der Chinasäure und der Carbohydrochinonsäure annimmt. Von dem Chinon, $C_{12}H_4O_4$, differirt das Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6$, um die Elemente des Wassers; ersteres entsteht indessen aus Phloroglucin beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure so wenig, wie aus der isomeren Pyrogallussäure. Bezüglich des Phloridzeïns, für dessen Bildung aus Phloridzin gewöhnlich die Gleichung $C_{42}H_{24}O_{20} + N_2H_6 + O_6 = C_{42}H_{30}N_2O_{26}$ angenommen wird, vermuthet Hlasiwetz, dafs es keinen Zucker mehr enthalte, sofern sich in der farblosen Lösung Zucker nachweisen läfst, welche man erhält, wenn man in der rothbraunen, durch Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Phloridzin entstandenen Flüssigkeit den Farbstoff durch Bleizucker ausfällt und den Niederschlag abfiltrirt. Von der Ansicht ausgehend, das Phloretin sei $\left.\begin{matrix} C_{18}H_8O_2''' \\ C_{12}H_4O_4, \; H \end{matrix}\right\} O_4$, hat Hlasiwetz versucht, dasselbe durch Erhitzen von Phloroglucin und Phloretinsäure künstlich darzustellen. Das Gemenge schmilzt bei 130° und verwandelt sich bei 170 bis 180° unter Wasserverlust in eine feste Masse, welche in heifsem Wasser schwer löslich ist, daraus in Schuppen oder Blättchen krystallisirt und deren Analyse der Formel $C_{66}H_{32}O_{28} = \left.\begin{matrix} C_{18}H_8O_2'' \\ (C_{12}H_5O_4)_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_{10}$ entspricht. Die wässerige Lösung dieses Körpers reagirt neutral und färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Quercitronrinde. (Quercitrin.) Zwenger und Dronke (2) haben das Quercitrin aus der Quercitronrinde nach einem neuen Verfahren abgeschieden. Die zerkleinerte Rinde wurde mit kochendem Alkohol ausgezogen, der Weingeist abdestillirt und aus dem mit etwas Essigsäure versetzten Rückstand durch neutrales essigs. Bleioxyd (das Quercitrinbleioxyd ist in

(1) Jahresber. f. 1860, 287. — (2) Vgl. in der S. 774 angef. Abhandl.

Quercitronrinde. (Quercitrin.)

Essigsäure löslich) alle Unreinigkeiten ausgefällt. Das durch Schwefelwasserstoff vom Blei, durch Eindampfen von der Essigsäure befreite Filtrat lieferte beim Erkalten das Quercitrin in krystallinischen Körnern, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurden. Die früher von Bolley (1) und von Rigaud (2) bezüglich der Form und der Löslichkeitsverhältnisse gemachten Angaben sind von Zwenger und Dronke bestätigt worden. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, reagirt neutral und verliert ihre strohgelbe Farbe auf Säurezusatz. Beim Erwärmen verliert das Quercitrin Krystallwasser und schmilzt bei etwa 168° zu einem dunkelgelben Harz, welches beim Erkalten amorph erstarrt, beim Uebergiefsen mit Wasser wieder in wasserhaltiges krystallisirtes Quercitrin übergeht. Bei der trockenen Destillation erhält man neben anderen brenzlichen Producten auch Quercetin, welches sich häufig in gelblichen Krystallen im Retortenhalse ablagert. Die wässerige wie die alkoholische Lösung des Quercitrins wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt, durch Eisenchlorür tritt erst bei längerem Stehen an der Luft eine grünliche Färbung ein. Salpeters. Silberoxyd und Goldchlorid werden schon in der Kälte rasch reducirt, Kupferoxydkali erst nach anhaltendem Kochen oder längerem Stehen, in nur geringem Grade. Neutrales wie basisch-essigs. Bleioxyd fällen das Quercitrin ziemlich vollständig als gelben Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist und (wie Bolley gefunden) keine constante Zusammensetzung hat. Salpetersäure zersetzt das Quercitrin unter Bildung von Oxalsäure, neben geringen Spuren von Pikrinsäure. Die durch Schwefel- und Salzsäure leicht erfolgende Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Zucker wird durch Emul-

(1) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXI, 276. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 616.

Quercitronrinde. (Quercitrin.) ein nicht bewirkt. Nach den Analysen von Zwenger und Dronke kommt dem krystallisirten Quercitrin die Formel $C_{38}H_{18}O_{20} + 6HO$ zu; bei 100° verliert das lufttrockene Quercitrin 3 Aeq. Wasser; beim Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt gehen die letzten 3 Aeq. weg. – Von dem Robinin (vgl. S. 774) unterscheidet sich das Quercitrin durch seine Krystallform, seine Schwerlöslichkeit in heifsem Wasser und durch seine Fällbarkeit mittelst neutralem essigs. Bleioxyd.

L. Pfaundler (1) hat, von der Vermuthung ausgehend, das von Zwenger (2) beschriebene Daphnetin, $C_{38}H_{14}O_{18}$, sei ein Acetylderivat der Quercetinsäure (3) ($C_{34}H_{12}O_{16} + C_4H_2O_2$), diese letztere Verbindung mit Chloracetyl in verschlossenen Röhren auf 100° erhitzt, wo nach kurzer Zeit Auflösung erfolgt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids bleibt eine harzartige Masse, welche nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol in prismatischen Nadeln krystallisirt. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Formel $C_{34}H_{10}(C_4H_3O_2)_2O_{16}$; ihre alkoholische Lösung färbt sich kaum mit Eisenchlorid; die Lösung in Alkalien ist gelb, wird an der Luft roth und reducirt Silber- und Kupfersalze. Die Mutterlauge der Krystalle färbt sich dagegen mit Eisenchlorid grün, ähnlich dem Daphnetin. Wasser schied daraus weifse Flocken ab, deren Zusammensetzung der einer Monacetyl-Quercetinsäure (oder des isomeren Daphnetins) entsprach. Quercetinsäure und Harnstoff gehen in wässeriger Lösung bei einem gewissen Verhältnifs beider eine Verbindung ein; bei überschüssigem Harnstoff entsteht ein gelbes pulveriges Zersetzungsproduct.

(1) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 485; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 213; Chem. Centr. 1861, 685; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 521; Rép. chim. pure III, 452. — (2) Jahresber. f. 1860, 552. — (3) Jahresber. f. 1859, 525.

Weidenrinde. (Saligenin.)

Fr. Beilstein und F. Seelheim (1) haben einige Versuche über Saligenin veröffentlicht. Von der Ansicht ausgehend, das Saligenin könne möglicherweise der dem einatomigen Benzylalkohol entsprechende zweiatomige Glycolalkohol sein, versuchten Sie dessen künstliche Bildung aus dem von Cannizzaro (2) durch wasserentziehende Substanzen aus Benzylalkohol dargestellten Kohlenwasserstoff $C_{14}H_6$. Dieser liefert aber bei Behandlung mit Brom keine dem Bromäthylen analoge Verbindung, sondern Substitutionsproducte, aus welchen durch Einwirkung von benzoës. Silberoxyd harzartige Körper gebildet werden. Mit Phosphorsuperchlorid zersetzt sich das Saligenin (3) unter heftiger Einwirkung nach der Gleichung: $C_{14}H_8O_4 + PCl_5 = C_{14}H_6O_2 + PO_2Cl_3 + 2HCl$, in Salzsäure, Phosphoroxychlorür und in Saliretin, welches letztere, verunreinigt mit einer chlorhaltigen Verbindung, als rother harzartiger Körper zurückbleibt. Bei wiederholtem Erhitzen von Saliretin mit Phosphorsuperchlorid auf 150° in zugeschmolzenen Glasröhren bildet sich zuletzt eine 65,8 pC. Chlor enthaltende, in Aether lösliche flüssige Verbindung, welche zwar sauerstofffrei, aber reicher an Chlor ist, als der Formel $C_{14}H_6Cl_2$ entspricht. Erhitzt man die so gebildete Chlorverbindung bei Gegenwart von Aether und essigs. Silberoxyd 36 Stunden auf 100°, so bildet sich eine nicht ganz 2 Aeq. entsprechende Menge von Chlorsilber. Erhitzt man Saligenin mit Essigsäureanhydrid und Aether im Wasserbade, so entsteht kein essigs. Saligenin, sondern fast reines Saliretin, neben Essigsäure. Leitet man durch eine Auflösung von Saligenin in Eisessig salzs. Gas, so

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 83; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 183; Chem. Centr. 1861, 867; Rép. chim. pure III, 388. — (2) Jahresber. f. 1854, 586. — (3) Zur Reindarstellung des aus Salicin bereiteten Saligenins krystallisiren Beilstein und Seelheim dasselbe aus Benzol um. 1 Th. Saligenin löst sich bei 18° in 52,5 Th. Benzol; in der Siedhitze ist es weit löslicher. Das spec. Gew. des Saligenins ist 1,1613 bei 25°, das des Saliretins 1,1161.

bildet sich ebenfalls Saliretin unter blutrother Färbung. Natrium verschwindet unter Wasserstoffentwickelung in einer Lösung von Saligenin in reinem Aether, indem gleichzeitig ein weifser, alles Saligenin enthaltender Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist mit alkalischer Reaction in Wasser und Alkohol löslich und enthält bei 110 bis 120° getrocknet eine der Formel $C_{28}H_{13}NaO_{6}$ entsprechende Menge Natrium, welches letztere aus der alkoholischen Lösung durch Kohlensäure vollkommen ausgefällt wird. Eine Lösung von Saligenin in Benzol verhält sich gegen Natrium ähnlich wie die Lösung in Aether; der pulverige Niederschlag zeigt aber keine constante Zusammensetzung. Chloracetyl und Jodäthyl wirken zwar auf die Natriumverbindung ein, es entstehen aber nur harzartige Körper. Eine Lösung von Saligenin in Barytwasser hinterläfst beim Verdunsten im leeren Raum wawellitartige Krystalle, deren Barytgehalt der Formel $C_{14}H_{9}BaO_{6}$ entspricht. Beilstein und Seelheim haben noch das Verhalten des Saligenins gegen Salicylsäure, salicylige Säure, Gaultheriaöl, Phenylalkohol, Anilin, Ammoniak, wasserfreie Phosphorsäure, Schwefelphosphor, Schwefelammonium, Jodäthyl, Cyansäure, Chlorcyan und Blausäure geprüft. Es fand entweder keine Einwirkung statt, oder es bildete sich Saliretin, oder auch, wie mit Schwefelammonium, amorphes Saligenin.

Rinde von Cornus florida.

M. Maisch (1) hat, wie früher schon Geiger (2) und Cockburn (3), Versuche angestellt zur Isolirung des Bitterstoffs der Rinde von *Cornus florida*. Er beschreibt denselben (in nicht ganz reinem Zustande) als einen farblosen, neutralen, bitter schmeckenden Körper, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, dessen Lösung beim Verdampfen an der Luft sich sehr leicht verändere.

(1) Chem. News IV, 198. — (2) Ann. Ch. Pharm. XIV 206. — (3) Americ. J. of pharm. VII, 109.

Rinde von Myristica bicuhyba.

Aus einer von Th. Peckolt (1) veröffentlichten Untersuchung über die Nüsse und Rinde des Becuibabaumes (*Myristica bicuhyba*) heben wir nur hervor, dafs der 25,1 pC. des rothen Saftes (des Becuibabluts) betragende rubinrothe Rückstand neben Gummi, harzartigen Körpern und einer dem Kinogerbstoff ähnlichen Gerbsäure, auch eine krystallisirbare Säure, die Becuibinsäure, von welcher einige Salze untersucht wurden, enthalten soll.

Rinde von Millingtonia hortensis.

R. Hollandt (2) hat die in Java als Fiebermittel angewendete Rinde der *Millingtonia hortensis* L. auf ihre Bestandtheile untersucht. Er fand darin aufser Stärkmehl, Gummi, Zucker, Fett, Wachs und eisengrünendem Gerbstoff eine geringe Menge Bitterstoff und einige als Humussäuren bezeichnete Körper, für deren Zusammensetzung die Formeln $C_{34}H_{28}O_{26}$ und $C_{44}H_{27}O_{26}$ berechnet werden.

Rinde von Roubamon Guyanensis? Strychnos toxifera? (Curarin.)

Nach Untersuchungen von Buchner (3) enthält das Urari nicht, wie Wittstein (4) gefunden hat, Strychnin und Brucin, sondern der wirksame Bestandtheil desselben ist, wie auch schon Boussingault (5) gezeigt, ein dem Urari eigenthümliches Alkaloïd, das Curarin. Dasselbe wurde aus dem wässerigen Auszug des Urari (6) dargestellt. Nach dem Fällen desselben durch essigs. Bleioxyd, Eindampfen des vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreiten Filtrates, Auflösen des bleibenden Syrups in Alkohol, wiederholtem Behandeln des, nach dem Verdunsten des Alkohols bleibenden, Extractes mit Aether (der nur wenig davon aufnahm) und Schütteln des wieder in Wasser gelösten, mit einigen Tropfen Natronlauge ver-

(1) Arch. Pharm. [2] CVII, 158, 285; CVIII, 14; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 726. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 321; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 702. — (3) N. Repert. Pharm. X, 167; Arch. Pharm. [2] CX, 19. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 583. — (5) Berzelius' Jahresber. IX, 220. — (6) Das untersuchte Urari war von v. Martius im Jahre 1821 aus Brasilien mitgebracht worden.

setzten Extractes mittelst Chloroform, hinterblieb beim Verdunsten der Chloroformlösung das Alkaloïd. Dasselbe erschien immer amorph und braun gefärbt, zeigte mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet gegen chroms. Kali eine dem Strychnin ähnliche Reaction, jedoch ist die durch das Curarin bewirkte Färbung nicht so rein violettblau, sondern mehr röthlich oder purpurviolett und constanter wie beim Strychnin. Das Curarin schmeckt bitter, aber weniger widerlich und anhaltend wie das Strychnin. Es ist in Wasser viel löslicher als das letztere, und löst sich in absolutem Alkohol. Was die Wirkungen des Curarins auf den thierischen Organismus anlangt, so sind dieselben, nach Versuchen von Harlefs, von denen des Strychnins sehr wesentlich verschieden. — Gelegentlich der vorstehenden Untersuchung theilt auch Liebig (1) mit, dafs es Ihm bei einer früheren Untersuchung des Curare nicht gelungen sei, Strychnin daraus zu erhalten. — Wittstein (2) hält gegenüber den von Buchner, wie auch ähnlichen von Henkel (3) gemachten Einwürfen gegen das Vorhandensein von Strychnin und Brucin im Urari, seine frühere Ansicht aufrecht.

Rinde von Cedrela *febrifuga*.

In der Rinde der *Cedrela febrifuga* Bl., eines auf Java vorkommenden, zur Familie der Meliaceen gehörenden Baumes, fand W. Lindau (4) neben Stärkmehl, Wachs, nicht krystallisirbarem Bitterstoff, Oxalsäure und Citronensäure einen phlobaphenartigen Körper (nach der Analyse $C_{20}H_{10}O_8$) und einen als *Cedralagerbsäure* bezeichneten, in der procentischen Zusammensetzung der Chinagerbsäure nahestehenden eisengrünenden Gerbstoff, für welchen aus der Analyse der Bleiverbindung die Formel $C_{34}H_{20}O_{22}$ abgeleitet wird.

(1) Arch. Pharm. [2] CX, 26. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 555; Arch. Pharm. [2] CIX, 28. — (3) N. Repert. Pharm. X, 164; Arch. Pharm. [2] CIX, 280. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 388; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 731; vgl. auch Fromberg, Jahresber. f. 1860, 559.

Rinde von Carapa guianensis.

In der Rinde der *Carapa guianensis* fand E. Caventou (1) nach der von Ihm auch bei der Untersuchung der Rinde von *Carapa Tulucuna* (2) und von *Caïl-Cedra* (3) befolgten Darstellungsmethode einen als *Carapin* bezeichneten indifferenten und unkrystallisirbaren Bitterstoff, welcher dem Caïlcedrin und Tulucunin nahe stehe, sich aber von dem ersteren durch seine geringere Löslichkeit in Aether, von letzterem durch sein Verhalten gegen Säuren (mit welchen er sich nicht färbt) unterscheidet.

Rinde von Atherosperma moschatum.

N. Zeyer (4) hat die Rinde von *Atherosperma moschatum* untersucht und darin ätherisches Oel, fettes Oel, Wachs, Albumin, Gummi, Zucker, Stärkmehl, Buttersäure, Oxalsäure, ein aromatisches Harz, eisengrünende Gerbsäure und ein Alkaloïd, welches Er *Atherospermin* nennt, aufgefunden. Die Bleiverbindung der Gerbsäure wurde erhalten durch Ausfällen der abgeklärten wässerigen Abkochung der Rinde mit essigs. Bleioxyd, Digeriren des wohlausgewaschenen Niederschlags mit Essigsäure und genaues Sättigen des Filtrats mit Ammoniak. Der entstehende graugelbe Niederschlag gab nach dem Trocknen bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $PbO, C_{10}H_7O_2$ (oder $2\,PbO, C_{20}H_{14}O_4$) entsprechen. Die von dem unreinen Bleiniederschlag abfiltrirte Lösung mit Ammoniak versetzt lieferte einen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen, Digeriren mit Alkohol, Eindampfen der braunen Lösung, Versetzen der bleibenden Masse mit Salzsäure und Fällen durch Ammoniak das rohe Atherospermin ergab, welches durch Schütteln der Masse mit Schwefelkohlenstoff, Aufnehmen der nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs bleibenden Masse in verdünnter Salzsäure und Fällen der Lösung durch Ammoniak im reinen

(1) Aus dem Journ. de Méd. de Bruxelles 1861, 176 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 422. — (2) Jahresber. f. 1859, 583. — (3) Jahresber. f. 1849, 480. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 504.

Rinde von Atherosperma moschatum.

Zustande erhalten wurde (1). Das Atherospermin bildet ein weifses, etwas grauliches, leichtes, höchst electrisches Pulver, welches geruchlos ist und rein bitter schmeckt. Am Sonnenlichte färbt es sich gelblich; beim Erhitzen schmilzt es bei 128⁰, bei höherer Temperatur stöfst es einen brenzlichen Geruch aus, entzündet sich und verbrennt ohne Rückstand, beim vorsichtigen Erhitzen bemerkt man einen Geruch nach faulem Fleisch und dann nach Häringen (Propylamin?). In Wasser ist es fast unlöslich, in Aether schwer löslich, leichter in Alkohol, welche Lösung deutlich alkalisch reagirt; es löst sich auch in Chloroform, Terpentinöl, flüchtigen und fetten Oelen. Beim Lösen in verdünnten Säuren neutralisirt es dieselben unter Bildung firnifsartiger Salze. Mit Jodsäure und etwas Wasser zusammengebracht wird unter Bräunung Jod frei. Die neutrale salzs. Lösung des Alkaloïds wird durch Alkalien und kohlens. Alkalien weifs, durch Pikrinsäure gelb, durch Gerbsäure gelblichweifs, durch Phosphormolybdänsäure schmutzig gelb, durch Platinchlorid blafsgrau gefällt; auch Jodkalium, Kaliumeisencyanür, Rhodankalium, Goldchlorid u. s. w. erzeugten Niederschläge. Die Formel des Alkaloïds ist noch nicht genügend festgestellt. — Wird die mit Wasser ausgekochte und darauf mit Schwefelsäure behandelte Rinde mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, so geht das *aromatische Harz* in Lösung, welches man durch Uebersättigen mit Salzsäure ausscheidet und durch Behandeln mit Alkohol und Wasser rein erhält. Es ist braunroth, von schwach aromatischem Geruch, deutlich muskat- und sassafrasähnlichem Geschmack; schmilzt bei 114⁰; es löst sich leicht in Alkohol, reinen und kohlens. Alkalien, schwer in Aether und in Terpentinöl. Die Analyse des Harzes ergab der Formel $C_{42}H_{22}O_{10}$

(1) Auch die bei Darstellung der Gerbsäure mit Wasser ausgekochte Rinde enthielt noch Alkaloïd, welches durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure daraus ausgezogen wurde.

entsprechende Zahlen. — Zeyer hat auch eine Analyse der Asche der untersuchten Rinde ausgeführt; dieselbe, 3,64 pC. der lufttrockenen, 4,05 pC. der bei 100° getrockneten Rinde betragend, ergab die Zusammensetzung :

NaCl	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
2,675	4,036	8,821	45,445	4,361	0,191	0,098	0,477	1,442	1,186	1,896	30,005

Anacahuiteholz.

Die in neuerer Zeit in beträchtlicher Menge unter dem Namen *Anacahuita* oder *Anacahuiteholz* aus Mexico nach Europa gebrachte und gegen Brustleiden empfohlene Drogue von noch unbekannter Abstammung (1), ist von A. Buchner (2) untersucht worden. Alkohol und kaltes Wasser entziehen der Rinde wie dem Holz nur wenig extractive Materie neben eisengrünendem Gerbstoff; aus dem wässerigen Decoct setzt sich beim Stehen viel oxals. Kalk ab, der in den Parenchymzellen abgelagert ist und auch durch Schütteln des Bastes mit Aether isolirt werden kann. Das Holz hinterläfst 2,9 pC., der Bast dagegen etwa 20 pC. Asche, welche fast ganz aus kohlens. Kalk besteht. Ein Ungenannter (3) findet in dem Anacahuiteholz ein flüchtiges, mit zweifach-schwefligs. Natron sich verbindendes Oel, eine der Catechugerbsäure ähnliche Gerbsäure, Gallussäure, gelbliches Harz, Arabin, Schleimzucker, Traubenzucker, einen warzig krystallisirbaren geschmacklosen flüchtigen Körper und einen in Alkohol leicht löslichen, in weifsen Nadeln krystallisirenden Bitterstoff, der weder Platinchlorid noch Phosphormolybdänsäure fällte. — Die 4½ bis 5 pC. betragende Asche des Holzes bestand zumeist aus kohlens. Kalk. — Auch G. F. Walz (4) theilt einige zur Ermittelung der Bestandtheile des Anacahuiteholzes angestellte Versuche mit.

(1) Vgl. Arch. Pharm. [2] CVII, 171, 229, 299. — (2) Arch. Pharm. [2] CVI, 187; N. Jahrb. Pharm. XVI, 25; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 447; J. pharm. [3] XXXIX, 471. — (3) Arch. Pharm. [2] CVII, 173. — (4) N. Jahrb. Pharm. XVI, 31.

Blätter von Arctostaphylos uva ursi. (Arbutin.)

A. Strecker (1) hat im Verfolg seiner früheren Arbeit über das Arbutin (2) einige weitere Metamorphosen dieses Körpers untersucht. Aus der mit dem mehrfachen Vol. Alkohol vermischten Auflösung des Arbutins in concentrirter Salpetersäure scheiden sich hellgelbe dünne Nadeln von *Binitroarbutin*, $C_{24}H_{14}(NO_4)_2O_{14} + 4HO$ ab. Aus der eingetrockneten Mutterlauge läfst sich durch Sättigen mit kohlens. Baryt und Auskochen mit Weingeist eine weitere Quantität davon erhalten. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen, sind in Wasser leicht, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich uud geben mit Metallsalzen keine Niederschläge. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht liefern sie *Binitrohydrochinon*, $C_{12}H_4(NO_4)_2O_4 + 3HO$, welches sich beim Erkalten in goldgelben Blättchen abscheidet. Dasselbe ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Letzterer entzieht es der wässerigen Lösung. Diese färbt die Haut bleibend purpurroth, wird durch Alkalien veilchenfarbig, beim Kochen mit Ammoniak purpurroth und hinterläfst dann beim Verdunsten metallisch grüne, dem Murexid ähnliche Krystalle. Von Bleizucker wird das Binitrohydrochinon braunroth, von salpeters. Quecksilberoxydul aber erst beim Kochen hellgelb gefällt; mit Salpetersäure erwärmt entfärben sich die Krystalle, indem die Lösung nach Nitroform riecht. Leitet man in eine wässerige Lösung von Arbutin Chlorgas, so scheiden sich gelbliche, sublimirbare Krystallblätter aus, welche die Haut braun färben und durch schweflige Säure farblos werden; sie bestehen aus Trichlorchinon, Bichlorchinon und etwas Monochlorchinon.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 292; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 768; J. pr. Chem. LXXXIV, 245; Rép. chim. pure IV, 77. — (2) Jahresber. f. 1858, 526.

Blätter von Ilex paraguayensis.

Stahlschmidt(1) hat den schon von Stenhouse(2) zu 0,13 pC. ermittelten Caffeïngehalt des Paraguaythees in der Art nochmals bestimmt, dafs Er eine gröfsere Menge des Thees wiederholt mit kochendem Wasser auszog, die vereinigten Decocte mit Bleiessig ausfällte und das Filtrat nach der Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff zum Syrup verdampfte. Letzterer giebt an heifses Benzol (rectificirtes Steinkohlentheeröl) den Gehalt an Caffeïn ab, welches beim Erkalten des Benzols fast rein auskrystallisirt. 18 Pfd. Paraguaythee lieferten so 38 Grm. (0,44 pC.) Caffeïn. Das Caffeïnplatindoppelsalz ist nach Stahlschmidt's Versuchen in heifsem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 20 Th. Wasser und in 50 Th. Alkohol.

Blätter von Erythroxylon Coca.

M. Maisch (3) erhielt bei einem Versuch, aus Cocablättern nach dem Verfahren von Niemann (4) das Cocaïn darzustellen, aufser einer kleinen Menge eines riechenden mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers und wenig krystallisirbarem Cocaïn, eine nicht krystallisirbare, narcotisch riechende, extractartige Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Säuren vollkommen neutralisirend und gegen Reagentien ähnlich wie Cocaïn sich verhaltend.

Blätter von Epacris ?

Tonner hat nach einer Mittheilung von Rochleder (5) die Blätter einer von der Novaraexpedition übermittelten *Epacris* untersucht. Er fand darin einen dem Bienenwachs ähnlichen, aber sublimirbaren Körper und einen Gerbstoff, welcher bei Behandlung mit Salzsäure ein prachtvoll rothes Spaltungsproduct liefert, welches identisch ist mit dem des Gerbstoffs der Rofskastanien und dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das

(1) Pogg. Ann. CXII, 441; Berl. Acad. Ber. 1861, 218; J. pr. Chem. LXXXIII, 372; Chem. Centr. 1861, 396; J. pharm. [3] XXXIX, 467; Instit. 1861, 387. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVI, 227. — (3) Chem. News IV, 313. — (4) Jahresber. f. 1860, 365. — (5) Vgl. in der S. 743 angef. Abhandl.

Spaltungsproduct des Gerbstoffs aus *Ledum palustre*, der Leditannsäure.

Blüthen von Robinia pseud-acacia. (Robinin.)

C. Zwenger und F. Dronke (1) haben ein neues Glucosid aus den Blüthen der Acacien (*Robinia pseud-acacia*) erhalten. Zur Darstellung desselben werden die Blüthen mit Wasser ausgekocht, die abgegossene und ausgepreſste Flüssigkeit noch 6 bis 8 mal zum Auskochen neuer Quantitäten von Blüthen benutzt, die erhaltenen Auszüge zum Syrup eingedampft, dieser wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen, von der erhaltenen Lösung der Weingeist abdestillirt und der Rückstand längere Zeit sich selbst überlassen. Die sich ausscheidende Krystallmasse wird durch Pressen zwischen Flieſspapier und durch Abwaschen mit kaltem Weingeist von der meisten Mutterlauge befreit, in kochendem Wasser gelöst, aus der Lösung durch essigs. Bleioxyd die fremden Stoffe gefällt, worauf nach der Entfernung des Bleies aus dem erwärmten Filtrat durch Schwefelwasserstoff, beim Erkalten das *Robinin* in gelblich gefärbten Krystallen sich ausscheidet, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Das Robinin krystallisirt in feinen strohgelben, schwach seideglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{50}H_{30}O_{32} + HO$. Das Robinin reagirt neutral, seine wässerige Lösung schmeckt schwach adstringirend. In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem leicht löslich; die concentrirte warme Lösung ist hellgelb gefärbt und wird durch Zusatz von verdünnten Säuren sofort farblos; in kaltem Alkohol löst es sich nur in geringer Menge, leichter in kochendem, daraus in feinen Nadeln oder krystallinischen Körnern sich ausscheidend; in Aether ist es unlöslich. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser, bei 190° sintert es zusammen, schmilzt bei 195° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt und mit Wasser übergossen dasselbe wie-

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 257.

Blüthen von Robinia pseud-acacia. (Robinin.)

der bindet. Höher erhitzt verbrennt es, dabei nach verbranntem Zucker riechend. Bei der trockenen Destillation (wobei in der Regel kein krystallinisches Sublimat auftritt) erhält man ein gelbes Destillat, in welchem sich Quercetin nachweisen läfst. Aetzende und kohlens. Alkalien lösen es mit goldgelber Farbe; die ammoniakalische Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun. Bei Einwirkung von concentrirter (namentlich rauchender) Salpetersäure liefert das Robinin neben Oxalsäure vorzugsweise Pikrinsäure. Alkalische Kupferoxydlösung, ebenso Goldchlorid werden beim Kochen damit rasch, salpeters. Silberoxyd nur langsam und unvollständig reducirt. Neutrales essigs. Bleioxyd erzeugt in der Robininlösung nur unter besonderen Verhältnissen einen Niederschlag; auch die neutralen Salze der anderen schweren Metalloxyde bewirken keine Fällung, basisch-essigs. Bleioxyd nur, wenn es im Ueberschufs zugesetzt wird. Eisenchlorid bewirkt in der concentrirten wässerigen Lösung eine dunkelbraune Färbung; Eisenchlorür bewirkt keine Veränderung. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wird das Robinin sehr leicht gespalten in Quercetin, welches sich ziemlich vollständig ausscheidet, und in Zucker, welcher in Lösung bleibt. Emulsin bewirkt diese Spaltung nicht. — Das hierbei erhaltene Quercetin stimmt mit gewöhnlichem, aus Quercitrin erhaltenen vollständig überein; indessen unterscheidet sich der *Robininzucker* wesentlich von dem durch Spaltung des Quercitrins erhaltenen. Während der letztere, welchem nach Rigaud (1) die Formel $C_{12}H_{15}O_{15}$ zukommt, süfs schmeckende gelbliche Krystalle darstellt, welche alkoholische Kupferoxydlösung in der Kälte reduciren und, wie Zwenger und Dronke gefunden haben, mit Hefe versetzt der geistigen Gährung nicht zu unterliegen scheint, aufserdem bei der Oxydation

(1) Jahresber. f. 1854, 617.

Blüthen von Robinia pseud-acacia. (Robinin.)

mit Salpetersäure nur Oxalsäure liefert, bildet der Robininzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, stets einen unkrystallisirbaren, bräunlich gefärbten, süfs schmeckenden, beim Erwärmem nach Caramel riechenden Syrup, welcher sich gegen Kupferoxydkali und Hefe ähnlich dem vorigen, aber gegen Salpetersäure insofern wesentlich verschieden verhält, als er damit neben Spuren von Oxalsäure vorzugsweise Pikrinsäure liefert. Während die Spaltung des Quercitrins (vgl. S. 762) nach der Gleichung : $C_{38}H_{18}O_{20} + 7\,HO = C_{26}H_{10}O_{12} + C_{12}H_{15}O_{15}$ eintritt, erfolgt die des Robinins entsprechend der Gleichung $C_{50}H_{30}O_{32} + 4\,HO = C_{26}H_{10}O_{12} + 2(C_{12}H_{12}O_{12})$. — Die grofse Aehnlichkeit, welche die aus *Ruta grav.* (1), *Sophora japonica* (2), *Capparis spinosa* (3), *Rhamnus tinct.* (4), *Thuja occident.* (5), *Aesculus Hippoc.* (6) dargestellten Glucoside und deren Spaltungsproducte mit dem Robinin und Quercitrin zeigen, macht es wahrscheinlich, dafs sie entweder identisch mit den letzteren, oder analoge Verbindungen des Quercetins mit verschiedenen Zuckerarten sind; Zwenger und Dronke behalten sich über diese Verhältnisse weitere Untersuchungen vor. — Das (durch Spaltung des Robinins erhaltene) *Quercetin* bildet ein citrongelbes, aus mikroscopischen Nädelchen bestehendes Krystallpulver von neutraler Reaction, welches sich in kochendem Wasser nur wenig mit gelblicher Farbe löst, ebenso ist es in selbst sehr verdünntem Alkohol löslich, aber nur schwer in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt schwach salzig, etwas adstringirend. Von Alkalien wird das Quercetin je nach der Concentration derselben mit gold- oder braungelber Farbe aufgenommen; nur die ammoniakalische Lösung färbt sich mit der Zeit

(1) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXIII, 345, 518; XV, 514. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 535. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 561. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 474; f. 1860, 497. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1854, 657; f. 1856, 481. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1853, 55; f. 1854, 630; f. 1856, 678.

an der Luft braun. Beim raschen Erhitzen über 250° schmilzt es ohne Zersetzung zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden gelben Flüssigkeit; bei noch höherer Temperatur sublimirt es theilweise unverändert in gelben Nadeln; beim langsamen Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt wird es theilweise zersetzt; die weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid in der Kälte eine dunkelgrüne, beim Erwärmen dunkelroth werdende Färbung; Eisenchlorür, welches die wässerige Lösung kaum verändert, färbt die weingeistige Lösung schon in der Kälte braunroth. Salpeters. Silberoxyd wird schon in der Kälte, Goldchlorid und Kupferoxydkali beim Kochen schnell reducirt. Die weingeistige Lösung des Quercetins wird durch eine weingeistige Lösung von essigs. Bleioxyd mit je nach der Concentration bald heller, bald dunkler ziegelrothen Farbe gefällt; der Niederschlag erfährt beim Auswaschen mit Weingeist eine ständige Zersetzung. Das Quercetin, welches schon durch kalte Salpetersäure leicht angegriffen wird, liefert beim Erhitzen damit, unter heftiger Entwickelung von salpetrigen Dämpfen, Oxalsäure nebst wenig Pikrinsäure. Die Analysen des bei 120° anhaltend getrockneten Quercetins (wobei es eine schwache Veränderung erfährt, indem die gelbe Farbe desselben öfters einen Stich in's Grünliche erhält) ergaben Zwenger und Dronke der Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$ entsprechende Zahlen. Die Versuche, das Krystallwasser des Quercetins durch anhaltendes Austrocknen zu bestimmen, führten zu keinem übereinstimmenden Resultat; es wurden bei Quercetin von verschiedenen Darstellungen 6,9 bis zu 10,4 pC. Wasserverlust gefunden.

Samen von Sinapis nigra. (Myronsaures Kali.)

Will (1) theilt vorläufig mit, dafs nach seiner und Körner's Untersuchung das myrons. Kali nach der Formel $C_{20}H_{18}KNS_4O_{20}$ zusammengesetzt sei und demnach die

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 376.

Elemente des Senföls, $C_8H_5NS_2$, des Zuckers $C_{12}H_{12}O_{12}$, und des sauren schwefels. Kalis, S_2O_8KH, enthalte.

Humulus Lupulus. (Lupulin.)

Nach einer vorläufigen Mittheilung von F. L. Winkler (1) läfst sich aus frischem Lupulin durch Destillation mit schwefelsäurehaltigem Wasser eine flüchtige, der Baldriansäure sehr ähnliche Säure gewinnen, welche, wie auch die Salze, einen starken Geruch nach Hopfen besitzt.

S. g. Proteïnsubstanzen.

E. Erlenmeyer (2) fand, dafs das von Bopp beobachtete, von Hesse und Limpricht (3) für identisch mit Leucinsäurenitril gehaltene Zersetzungsproduct der Eiweifskörper nur dann aus dem Tyrosin durch Weingeist ausgezogen werden könne, wenn letzteres nach dem von Bopp angegebenen Verfahren gewonnen wurde. Erlenmeyer vermuthet, dafs dieser das Tyrosin begleitende Körper kein directes Zersetzungsproduct der Eiweifskörper sei, sich vielmehr erst durch wiederholtes Abdampfen und Stehenlassen der leucinhaltigen Flüssigkeit und auch einer weingeistigen Lösung von reinem Leucin aus letzterem bilde. Eine von Erlenmeyer ausgeführte Analyse entspricht der von Hesse und Limpricht angenommenen Formel $C_{12}H_{11}NO_2$. Erlenmeyer entwickelt die Gründe, welche gegen die (in der Bezeichnung Leucinsäurenitril liegende) Annahme sprechen, dafs der fragliche Körper in der That das Imid (Nitril) der Leucinsäure sei; Er hebt ferner hervor, dafs die Annahme der letztgenannten Chemiker, das Leucinsäurenitril sei dem s. g. Pseudoleucin nur beigemengt und wie dieses

(1) N. Jahrb. Pharm. XVI, 134. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 17; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 41; J. pr. Chem. LXXXIV, 477; Rép. chim. pure IV, 26; vgl. auch Jahresber. f. 1859, 596. — (3) Jahresber. f. 1860, 570.

fertig gebildet unter den Fäulnifsproducten der Hefe enthalten, in Widerspruch stehe mit den früheren Angaben Hesse's (1) über die Entstehung des Leucinsäurenitrils aus Pseudoleucin bei der Destillation des letzteren im Kohlensäurestrom.

Albumin.

Nach einer früheren Angabe von Lassaigne erzeugt der electrische Strom in einer Lösung von Albumin erst dann eine Trübung, wenn der Lösung etwas Chlornatrium zugefügt wird. Morin (2) hat bei Wiederholung dieser Versuche gefunden, dafs in einer sehr concentrirten Lösung von reinem, nach dem Verfahren von Wurtz bereitetem Albumin durch den electrischen Strom Flocken von Albumin gefällt werden, und dafs am positiven Pole ein Coagulum entsteht, wenn man der Lösung einige Tropfen Natron zufügt. Wird die Lösung von Eiweifs mit etwas Essigsäure oder Phosphorsäure versetzt, so bedingt der electrische Strom die Gerinnung des Eiweifses am negativen Pol, theils als in Wasser lösliches Natron-Albuminat, theils als unlösliches Albumin. Morin schliefst hieraus, dafs die Coagulation des Albumins nicht einer am positiven Pol möglicherweise in geringer Menge freigewordenen Säure zuzuschreiben sei, sofern sie bald am positiven, bald am negativen Pol eintrete, je nachdem das Albumin selbst in der Verbindung, welche vom Strom zersetzt wird, als Säure oder als Base fungire.

Leucin.

Aus thierischer Wolle erhielt Gorup-Besanez (3) durch Behandlung mit Schwefelsäure, neben flüchtigen Fettsäuren (worunter Propionsäure) und viel Ammoniak, etwa 3 pC. Tyrosin und ziemlich viel schwefelhaltiges Leucin. Letzteres erhält man leicht schwefelfrei, wenn man seine Lösung in mäfsig verdünnter Kalilauge mit

(1) Jahresber. f. 1857, 538. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 105. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 230; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 323; Chem. Centr. 1861, 784; J. pr. Chem. LXXXIV, 247; Rép. chim. pure IV, 27.

Leucin. einer Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Schwefelblei wird abfiltrirt, das Filtrat genau mit Schwefelsäure neutralisirt und der trockene zerriebene Verdampfungsrückstand mit Alkohol ausgekocht. Aus dem heifsen Filtrat scheidet sich das Leucin in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Bisweilen mufs die Behandlung mit der alkalischen Bleioxydlösung wiederholt werden. Auch dem Cystin läfst sich in dieser Weise der Schwefelgehalt entziehen; der dem Leucin beigemengte schwefelhaltige Körper unterscheidet sich aber von dem Cystin durch seine Löslichkeit in kohlens. Ammoniak und durch seine Nichtfällbarkeit aus der alkalischen Lösung mittelst Essigsäure.

L. Thudichum (1) hat die Leucinsäure und einige ihrer Salze untersucht (2). Zur Darstellung der Säure wurde eine wässerige Lösung von Leucin so lange mit salpetriger Säure behandelt, als sich Stickgas entwickelte, die zum Syrup verdampfte Flüssigkeit zur Trennung von salpeters. Leucin mit Aether geschüttelt, dieser von der Säurelösung abdestillirt und der Rückstand zuerst auf dem Wasserbad, dann über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Die zurückbleibende, mit einer öligen Substanz verunreinigte Leucinsäure wird durch Lösen in Wasser davon befreit und beim Abdampfen der Lösung (zuletzt über Schwefelsäure) in radial angeordneten, perlmutterglänzenden Nadeln erhalten. Die Leucinsäure läfst sich wie harte Seife schneiden; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; sie ist schwerer als Wasser, schmeckt sauer, röthet Lackmus und zersetzt kohlens. Salze. Die Säure schmilzt unter 100° und erstarrt wieder beim Abkühlen; wird sie mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, so giebt sie sauer riechende Dämpfe aus und bildet einen nicht mehr erstarren-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 307; im Ausz. Chem. News IV, 287; Chem. Centr. 1862, 756; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 5. — (2) Vgl. auch S. 381.

Leucin.

den, unkrystallisirbaren, in Wasser unlöslichen Syrup (1). Die Analyse der Leucinsäure gab der Formel $C_{12}H_{12}O_6$ entsprechende Zahlen. — Von den Salzen der Leucinsäure konnte das Ammoniaksalz nicht krystallisirt erhalten werden; das Natronsalz krystallisirt ebenfalls schwer, das Kalk-, Magnesia- und Barytsalz in gelbgefärbten Krusten. Das leucins. Kobaltoxydul $C_{12}H_{11}CoO_6$, durch Behandeln der wässerigen Säurelösung mit überschüssigem kohlens. Salz erhalten, bildet trocken, blafsrothe oder fast weifse Krusten, die sich nur wenig in kaltem, wie in heifsem Wasser lösen. Das Zinksalz, $C_{12}H_{11}ZnO_6$, krystallisirt mit Wasser in schneeweifsen, seideglänzenden Nadeln, welche zwischen 120 und 130° ihr Wasser verlieren; es löst sich nur wenig in Wasser; die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nur theilweise zersetzt. Das Quecksilberoxydulsalz fällt aus einer mit Leucinsäurelösung versetzten Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul als röthlichweifser, beim Kochen leicht reducirbarer Niederschlag; das Quecksilberoxydsalz erhält man entweder durch Lösen von frisch gefälltem feuchtem Quecksilberoxyd in wässeriger Leucinsäure, durch Versetzen der wässerigen Säure mit salpeters. Quecksilberoxyd, oder durch Mischen einer Quecksilberoxydlösung mit leucins. Alkali; das röthlich gefärbte körnige Salz wird leicht reducirt, es wird auch leicht basisch und unlöslich. Das Kupfersalz, durch Behandlung von Leucinsäure mit schwefels. Kupferoxyd erhalten, bildet hellgrüne Körnchen, welche aus mikroscopischen, kugelig angeordneten Nadeln bestehen, die sich nur wenig in Wasser lösen. Salpeters. Silberoxyd giebt mit der warmen Lösung eines leucins. Alkalis einen amorphen weifsen, sich bald schwärzenden Niederschlag von der Formel $C_{12}H_{11}AgO_6$; durch Behandeln von frisch gefälltem kohlens. Silberoxyd

(1) Diese in Wasser unlösliche Substanz, welche sich schon beim Erhitzen und Abdampfen der verdünnten wässerigen Säure bildet, erschwert sehr die Reindarstellung derselben.

mit Leucinsäurelösung erhält man nur schwierig das Salz $C_{12}H_{11}AgO_6 + C_{12}H_{12}O_6$ (gef. 26,97 Ag, ber. 29,1 pC.) krystallisirt. Essigs. Bleioxyd bringt in wässeriger Leucinsäure oder leucins. Salzen einen weifsen flockigen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen fast ganz wieder löst, unter gleichzeitiger Bildung eines selbst in siedendem Wasser und Alkohol unlöslichen basischen Salzes. In einer kochenden Leucinsäurelösung bringt essigs. Bleioxyd keinen Niederschlag hervor, es entwickeln sich saure Dämpfe und die beim Abkühlen milchig werdende Flüssigkeit setzt mit der Zeit ein körniges Salz ab, welches sich leichter in überschüssigem essigs. Bleioxyd als in Wasser löst; es löst sich leicht in Weingeist, besonders beim Kochen, wobei sich aber leicht basische Salze bilden; Wasser fällt die alkoholische Lösung.

Kreatinin. Neubauer (1) hat Untersuchungen über den Gehalt des Harns an Kreatinin und über einige Verbindungen des letzteren veröffentlicht. Um zunächst die Grenze kennen zu lernen, bis zu welcher die Genauigkeit der Bestimmung des Kreatinins durch Chlorzink reicht, hat Neubauer zuerst Versuche mit reinem Kreatinin gemacht. Zur Darstellung desselben wurden über 1000 Pfd. frischen Harns bei einer der Siedehitze nahen Temperatur auf $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ möglichst rasch verdampft, die bleibende Flüssigkeit mit Chlorcalcium und Kalkmilch ausgefällt, die nach 24 Stunden abgetrennte Mutterlauge in gelinder Wärme bis zum Auskrystallisiren des Kochsalzes verdunstet und die syrupdicke Mutterlauge mit etwa $^1/_{30}$ ihres Volums einer sehr dicken, vollkommen säurefreien Chlorzinklösung versetzt. Der nach 3 bis 4 Wochen entstandene Krystallbrei wurde mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet, die Verbindung mit frischem Bleioxydhydrat zersetzt und das

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 27; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 442; Chem. Centr. 1861, 849; Rép chim. pure IV, 28; Kreatininbestimmung im Harn Zeitschr. anal. Chem. I, 123.

Kreatinin.

sich hierbei immer bildende Kreatin von dem Kreatinin durch Alkohol getrennt. Die aus 3000 Pfd. erhaltene Menge Kreatininchlorzink betrug 650 Grm., woraus sich, wenn man die tägliche Harnmenge zu 3 bis 4 Pfd. annimmt, etwa 0,85 für 24 Stunden berechnet, entsprechend 0,53 Grm. reinen Kreatinins, Zahlen, welche wegen einer theilweisen Zersetzung des letzteren während der Operation wohl nicht sehr genau sind. Um das Kreatin genau vom Kreatinin zu trennen, wird das Gemisch mit starkem Weingeist (90procentigem) 24 Stunden lang bei 15 bis 20° (bei schwächerem Weingeist und Anwendung von Wärme geht Kreatin in Lösung) digerirt, vom klaren Filtrat der Weingeist abdestillirt, bis zur Krystallisation verdunstet, die Krystalle mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Bei den mit dem in der angegebenen Weise dargestellten Kreatinin vorgenommenen Versuchen ergab sich, daſs dasselbe mit hinreichender Genauigkeit mittelst einer alkoholischen Chlorzinklösung von 1,195 spec. Gew. bestimmt werden kann. Das Kreatininchlorzink löst sich in 9217 Th. Alkohol von 98 pC. bei 15 bis 20° und in 5743 Th. Alkohol von 87 pC. Um das Kreatinin im Harn zu bestimmen, versetzt man 300 CC. des innerhalb 24 Stunden gelassenen Harns mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, fällt mit Chlorcalcium, verdampft die nach 1 bis 2 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit rasch bis fast zur Trockene und mischt noch warm mit 30 bis 40 CC. Weingeist von 95 pC. Nach 4- bis 5stündigem Stehen in der Kälte filtrirt man ab, wascht das (möglichst kleine) Filter mit Weingeist nach, versetzt das Filtrat mit $^1/_2$ CC. einer weingeistigen (absolut säurefreien) Chlorzinklösung von 1,2 spec. Gew., rührt längere Zeit stark um, filtrirt nach 3- bis 4tägigem Stehen in der Kälte den Niederschlag ab, wascht mit Weingeist nach bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrat, trocknet bei 100° und wägt. Das erhaltene Kreatininchlorzink stellt ein aus

Kreatinin. mikroscopischen Kugeln bestehendes gelbliches Pulver dar, welches nach dem ermittelten Stickstoff- und Chlorgehalt nur 94 pC. der reinen Verbindung enthält. Versuche, welche Neubauer mit seinem eigenen Harn anstellte, ergaben, dafs bei gemischter, aber proteïnreicher Nahrung 1609 CC. während 24 Stunden gelassenen Harns etwa 1,166 Grm. (corrigirt 1,12 Grm.) Kreatinin enthalten. Bei der Untersuchung des Harns anderer Personen wurden ähnliche Kreatininmengen nachgewiesen. Die Angaben von Schottin (1) über den sehr geringen Kreatiningehalt des Harns stehen mit den Resultaten Neubauer's im Widerspruch und es glaubt Letzterer, dafs bei der Bestimmungsmethode Schottin's eine gewisse Menge des Kreatinins zerstört worden sei, ehe es zur Abscheidung gekommen. — Neubauer (2) hat auch einige Verbindungen des Kreatinins untersucht. *Kreatinin-Chlorcadmium*, $C_8H_7N_3O_2 + CdCl$, scheidet sich beim Mischen concentrirter Lösungen der beiden Körper in feinen Nadeln aus; bei Anwendung verdünnter, heifser Lösungen erhält man es in dünnen, säulenförmigen Krystallen, welche stark glänzen, ziemlich hart und in Wasser viel löslicher, als die Chlorzinkverbindung sind. Beim langsamen Verdunsten der gemischten Lösungen über Schwefelsäure erhält man eine Verbindung $C_8H_7N_3O_2 + CdCl + 2HO$. Das *salpeters. Kreatinin-Quecksilberoxyd*, $C_8H_7N_3O_2, NO_5 + 2HgO$, fällt beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Kreatinin und möglichst neutralem salpeters. Quecksilberoxyd als weifser, schwerer krystallinischer Niederschlag (3), welcher sich schwer in kaltem, ziemlich leicht

(1) Archiv der Heilkunde von Wagner, Jahrg. I, Heft 5, S. 417. — (2) Vgl. in der S. 782 angef. Abhandl. — (3) Wegen des verhältnifsmäfsig immerhin geringen Kreatiningehaltes des Harns ist diese Fällbarkeit des Kreatinins durch salpeters. Quecksilberoxyd bei der Liebig'schen Harnstoffbestimmung nicht von wesentlicher Bedeutung.

Kreatinin.

in heifsem Wasser löst, aus welchem sich die Verbindung beim Erkalten in sternförmigen Nadeldrusen ausscheidet; beim längeren Kochen der Lösung tritt Reduction ein. Die Lösung bläut schwach rothes Lakmuspapier und giebt, nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, beim Verdunsten Krystalle von salpeters. Kreatinin. *Salpeters. Kreatinin-Silberoxyd*, $C_8H_7N_3O_2$, $NO_5 + AgO$, scheidet sich beim Verdunsten der gemischten Lösungen über Schwefelsäure in weifsen kugel- und warzenförmigen Nadelaggregaten aus, welche beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen. — Bei der Einwirkung von übermangans. Kali auf Kreatinin bei 50 bis 60° scheidet sich Manganhyperoxyd aus und die Lösung enthält *oxals. Methyluramin* (1), welches man aus der durch Abdampfen (unter Neutralisation des freien Alkalis durch verdünnte Schwefelsäure) erhaltenen Krystallmasse durch Alkohol von 90 pC. ausziehen und krystallisirt erhalten kann; in der davon abfiltrirten Lösung findet sich Oxalsäure und es erfolgt die fragliche Zersetzung mithin nach der Gleichung: $2(C_8H_7N_3O_2) + 8HO + 8O = [2(C_4H_7N_3), C_4H_2O_8 + 4HO] + C_4H_2O_8$. — Erhitzt man 4 Grm. fein zerriebenes Kreatin mit 5 bis 6 CC. absolutem Alkohol und etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl einige Stunden auf 100°, so löst sich Ersteres und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von *Jodäthyl-Kreatinin*, $C_{12}H_{12}N_3O_2J$ (2), welches sich nicht in Aether, leicht in Wasser und in Alkohol löst und daraus in langen glänzenden, bei 100° sich nicht verändernden Nadeln krystallisirt. Versetzt man die concentrirte wäs-

(1) Vgl. Dessaignes, Jahresber. f. 1854, 688. — (2) Die durch Abwaschen mit Aetherweingeist und Aether von dem Jodäthylkreatinin entfernte bräunliche Mutterlauge liefert beim Abdampfen und Verdunsten über Schwefelsäure eine bräunliche Krystallmasse von *jodwasserstoffs. Kreatinin*, $C_8H_7N_3O_2$, JH, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem es sich, wie auch in Weingeist, sehr leicht löst, gereinigt werden kann; seine Lösung reagirt schwach sauer (vgl. in der S. 786 angef. Abhandl.).

Kreatinin. serige Lösung von reinem Jodäthylkreatinin mit frisch gefälltem Silberoxyd (wovon ein Ueberschufs sorgfältig zu vermeiden ist) filtrirt von dem gebildeten Jodsilber ab und verdunstet das schwach gelblich gefärbte, stark alkalisch reagirende Filtrat im Vacuum neben Schwefelsäure, so erstarrt der zuerst bleibende Syrup nach längerer Zeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse von *Aethyl-Kreatininoxydhydrat*, $C_{12}H_{12}N_3O_3$, HO + aq. (1), welches aus absolutem Alkohol, in welchem es sehr löslich ist, in schönen zu Warzen und Drusen vereinigten Nadeln erhalten wurde; durch Waschen mit Aetherweingeist und dann mit Aether, in welchem sich die Verbindung nicht löst, erhält man dieselbe rein weifs. Das Aethylkreatinin zerfliefst an der Luft nicht; die stark alkalisch reagirende wässerige Lösung schmeckt bitter. Neutrale Lösungen von Thonerde und Eisen werden durch Aethylkreatinin gefällt, Ammoniak aus seinen Salzen beim Erwärmen ausgetrieben. Bei 100° wird das Aethylkreatinin allmälig zersetzt. Die aus dem reinen Aethylkreatinin erhaltene *Platinverbindung* ergab die Formel, $C_{12}H_{12}N_3O_2Cl + PtCl_2$; das Salz bildet säulenförmige Krystalldrusen. Das Aethylkreatinin enthält keine weitere, durch Aethyl substituirbare Wasserstoffatome; beim Behandeln der Base mit Jodäthyl bildet sich nach Neubauer Jodäthylkreatinin und Alkohol, wonach Er das Kreatinin als eine tertiäre Aminbase, das Aethylkreatinin als eine Ammoniumbase betrachtet. — Uebersättigt man eine wässerige Lösung von Aethylkreatininoxydhydrat mit Salzsäure und dampft im Wasserbade ein, so bleibt ein Syrup, der bald krystallinisch erstarrt. Es ist dies *Chloräthylkreatinin*, $C_{12}H_{12}N_3O_2Cl$, welches sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löst. In weifsen Nadeldrusen scheidet sich die Verbindung beim leichten Trüben ihrer Lösung in absolutem Alkohol mit Aether aus.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXX, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 418; Rép. chim. pure IV, 204; vgl. auch in der S. 782 angef. Abhandl.

Kreatinin.

Zur Darstellung von Kreatinin aus Harn verfährt man, nach Versuchen von M. Loebe (1), am besten in folgender Weise : der durch Kalk und Chlorcalcium von den phosphors. Erden befreite Harn (am besten Morgenharn) wird verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und dieser Auszug mit einer Lösung von möglichst säurefreiem Chlorzink in dem gleichen Gewicht starken Alkohols in nicht zu grofsem Ueberschufs vermischt, wo sich das Kreatinin-Chlorzink in kurzer Zeit und fast vollständig theils in warzenförmigen Krystallgruppen, theils als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. In reichlicher Menge erhält man auf diesem Wege das Kreatin aus dem Harn mit Fleisch gefütterter Hunde, nur mufs alsdann der beim Verdampfen des alkoholischen Auszugs auskrystallisirende Harnstoff entfernt und die Mutterlauge mit Chlorzink gefällt werden. Da das Kalksalz der im Hundeharn sich findenden Kynurensäure (2) ebenfalls in Alkohol löslich ist und auf Zusatz von Chlorzink krystallinisch ausgefällt wird, so ist es zweckmäfsig, diese Säure durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure vorher abzuscheiden und die Flüssigkeit wieder durch Kalk zu neutralisiren. Das aus dem Harnextract dargestellte Kreatinin-Chlorzink wird durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht rein erhalten. Am besten vermischt man Kreatinin und Chlorzink warm in alkoholischer Lösung, wo sich beim Erkalten Krystalle ausscheiden; löst man den Niederschlag durch Zusatz von wenig Salzsäure in der Wärme, so bilden sich grofse, sternförmig gruppirte vierseitige Nadeln mit schiefer Endfläche. Das Kreatinin-Chlorzink, nach Loebe's Analyse $C_8H_7N_3O_2, ZnCl + HO = C_8H_7N_3O_2, HCl + ZnO$ (3), verliert bei 100° kein Wasser, beim stär-

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 170; Rép. chim. pure IV, 25. — (2) Jahresber. f. 1858, 606. — (3) Nach Neubauer's Untersuchungen (vgl. in der S. 786 angef. Abhandl.) hat das aus wässeriger oder weingeistiger Lösung gefällte, wie auch das nach der Angabe von Loebe

keren Erhitzen schmelzen die Krystalle unter Zersetzung. 1 Th. löst sich in 27,74 Th. Wasser von 100°, in 53,8 Th. Wasser von 15° (1) und in etwa 520 Th. Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer, in Aether gar nicht löslich. Der Harn von 24 Stunden enthält nach Loebe's Versuchen bei gemischter Kost 0,73 bis 0,77 Grm. Kreatinin und das Verhältnifs des Harnstoffs zu Kreatinin wurde im Morgenharn wie 1 : 0,019, im Tagesharn wie 1 : 0,029 und im Hundeharn wie 1 : 0,006 gefunden. Loebe bestätigt noch die schon von Liebig gemachte Beobachtung, dafs der Harn nach der Behandlung mit Kalk etwas Kreatin enthält. Dasselbe scheidet sich beim Stehen des nach obigem Verfahren erhaltenen alkoholischen Extracts, namentlich bei Anwendung von Hundeharn, in kleinen Blättchen aus und besonders leicht, wenn man Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet hat. Eine alkoholische Lösung von Kreatinin setzt, beim wiederholten Durchleiten von Schwefelwasserstoff, stets Schwefel ab, ohne dafs sich jedoch das Kreatinin hierbei verändert.

Harnstoff. H. Sittel (2) läfst zur Darstellung von Harnstoff den Harn unter öfterem Entfernen der Eiskrusten gefrieren, filtrirt den nicht mehr gefrierenden Theil, behandelt ihn nach dem Verdampfen im Wasserbade mit Alko-

dargestellte Kreatinin-Chlorzink die von Letzterem gegebene Zusammensetzung nicht, sondern es kömmt ihm die Formel $C_8H_7N_3O_2$, ZnCl zu, welche auch von Heintz (Jahresber. f. 1847-48, 888) für die genannte Verbindung gegeben wurde. Wird die nach Loebe's Methode erhaltene Verbindung von der salzs. Lösung abgetrennt und diese mit essigs. Natron behandelt, so erhält man, nach Neubauer, salzs. *Kreatinin-Chlorzink*, $C_8H_7N_3O_2$, HCl + ZnCl. — (1) Loebe ermittelte die Löslichkeit des Kreatinin-Chlorzinks in siedendem Wasser in der Art, dafs er die heifse, gesättigte Lösung in ein gewogenes, mit einem Chlorcalciumrohr versehenes Kölbchen filtrirte und den nach Wegnahme des Trichters verschlossenen und erkalteten Apparat wog. Nach Entfernung des Korks wurde die Lösung im Kolben verdunstet und der Rückstand gewogen. — (2) N. Jahrb. Pharm. XV, 352.

hol, destillirt letzteren ab und krystallisirt den zwischen Papier geprefsten fast weifsen Rückstand unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol um.

Zur Darstellung von Harnstoff empfiehlt C. Lea (1), 850 Grm. geröstetes Blutlaugensalz mit 318 Grm. scharf getrocknetem kohlens. Kali bis zur vollendeten Bildung von Cyankalium in einem eisernen Gefäfse zu schmelzen und in die geschmolzene, etwas abgekühlte Masse 1900 Grm. Mennige (je 3- bis 400 Grm. alle 10 Minuten) einzurühren. Nach dem letzten Zusatz von Mennige wird die Mischung noch 1/2 Stunde lang (die ganze Operation bedarf etwa vierstündiges Erhitzen) geschmolzen, um alles Cyankalium möglichst in cyans. Kali überzuführen. Sie liefert dann bei weiterer Behandlung in gewöhnlicher Weise 500 Grm. Harnstoff. Bei kürzerem Schmelzen und Anwendung von weniger Mennige enthält die Lösung der Masse stets noch Cyankalium.

Verdauung.

E. Brücke (2) hat eine Abhandlung, Beiträge zur Lehre von der Verdauung enthaltend, publicirt, aus welcher wir hier nur das die Gewinnung und Reactionen des Pepsins Betreffende mittheilen, indem wir bezüglich der weiteren Resultate, welche diese Untersuchung geliefert hat, auf die Abhandlung verweisen. Aus der Flüssigkeit, welche man erhält, wenn die abpräparirte Drüsenschicht eines Schweinsmagens mittelst verdünnter gewöhnlicher Phosphorsäure digerirt wird, fällt durch Neutralisation mit Kalkwasser mit dem phosphors. Kalk fast alles Pepsin nieder und der in Salz-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXII, 179; Chem. News IV, 69; Rép. chim. appliquée III, 439. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 601; Chem. Centr. 1861, 929, 956; Darstellung und Reactionen des Pepsins auch Zeitschr. anal. Chem. I, 257.

Verdauung. säure wieder gelöste Niederschlag ergiebt eine energisch verdauend wirkende Flüssigkeit. Bei näherer Untersuchung des durch Kalkwasser in der phosphors. Lösung des Pepsins entstehenden Niederschlags hat sich ergeben, daſs jenes mit dem phosphors. Kalk keine Verbindung eingeht, sondern nur mechanisch mit niedergerissen wird; wird die Verdauungsflüssigkeit neutralisirt und frisch gefällter phosphors. Kalk zugesetzt, so erhält man ebenfalls das Pepsin im Niederschlage; auch Kohle und Schwefel reiſsen das Pepsin mit nieder. Brücke versuchte nun, das Pepsin mechanisch an kleine feste Körper zu binden und diese dann in einem Menstruum zu lösen, welches auf das Pepsin nicht lösend einwirkt. Zu diesem Zwecke wurde der durch Kalkwasser aus der phosphors. Verdauungsflüssigkeit gefällte Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, in eine groſse Flasche filtrirt, in diese ein, bis zu ihrem Boden hinabreichender Trichter eingesetzt und nun durch diesen, in kleinen Portionen, Cholesterinlösung (ein kalt mit Cholesterin gesättigtes Gemenge von 4 Th. Weingeist von 94 pC. und 1 Th. Aether) eingegossen. Um möglichst viel Pepsin zu binden, wurde nun die Flasche geschlossen und anhaltend geschüttelt, dann der weiſse Schlamm abfiltrirt, Anfangs mit reinem, dann mit essigsäurehaltendem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte und Silberlösung nicht mehr trübte. Nun wurde das Cholesterin mit Aether (der vorher mit destillirtem Wasser geschüttelt war) behandelt, der Aether von der sich abtrennenden trüben Schicht abgegossen, durch neuen ersetzt, wiederum geschüttelt u. s. w. und nach mehrmaliger Wiederholung die letzte Aetherschicht an freier Luft verdunsten gelassen und filtrirt. Das neutrale, wasserhelle Filtrat zeigte angesäuert energische Verdauungswirkungen; es verdaute verdünnt eben so rasch, wie unverdünnt. Diese Lösung zeigte nun verschiedene Reactionen nicht, welche, als den Pepsinlösungen zukommend, beschrieben worden sind. Durch concentrirte Salpetersäure, Jodtinctur

und durch Tannin wurde sie nicht getrübt, sie enthielt also keine nachweisbaren Spuren eines Eiweifskörpers. Eben so wenig trübte sie sich durch Quecksilberchlorid, und Brücke glaubt, dafs die von früheren Autoren beschriebenen Niederschläge der Hauptmasse nach aus anderen Körpern bestanden, welche das Pepsin mitgerissen hatten. Salpeters. Silberoxyd machte die Flüssigkeit kaum opalisirend; diese Trübung, welche auf Ammoniakzusatz verschwand, rührte wahrscheinlich von einer an dem Cholesterin haften gebliebenen Chlorverbindung her. Von Platinchlorid wurde die Flüssigkeit deutlich getrübt, noch stärker durch basisches und neutrales essigs. Bleioxyd, das selbst in essigs. Lösung eine starke Trübung hervorbrachte. Brücke hält es nach diesen Versuchen, und aus anderen in der Abhandlung zu ersehenden Gründen für sehr zweifelhaft, dafs das Pepsin zu den Eiweifskörpern gehöre.

Magensaft.

W. Marcet (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs der Magensaft von (mit Magenfisteln versehenen) Hunden, welche nach ein- oder zweitägigem Fasten mit klein gehackten weichen Knochen oder mit Knorpel von der Luftröhre des Schafes oder Ochsen gefüttert wurden, die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene des Lichts nach links zu drehen. Er schreibt diese optische Wirkung des Magensaftes einem Körper zu, welcher die chemischen Eigenschaften von Lehmann's Pepton besitzt und welcher während der Verdauung durch die Einwirkung des Magensaftes auf eiweifsartige Körper entsteht. Reiner Magensaft, wie er erhalten wird, wenn nach zweitägigem Fasten des Hundes der Magen mit Wasser ausgespült und die Secretion durch Einführung von Kieselsteinen durch den Schlund erregt wurde, zeigt nicht die geringste Einwirkung

(1) N. Arch. ph. nat. XI, 79; Ann. Ch. Pharm. CXX, 250; Chem. Soc. J. XV, 256; Chem. Centr. 1862, 781; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 731; Rép. chim. pure IV, 208.

auf polarisirtes Licht. Das Drehungsvermögen des Peptons (des einzigen optischwirksamen Bestandtheils des Magensafts) entspricht für eine Lösung von 0,024 Grm. Substanz in 25 CC. Einem Grade von Soleil's Saccharimeter. Der Magensaft von Hunden, welcher ohne vorhergehendes Auswaschen des Magens gewonnen wird, besitzt ein Drehungsvermögen von 24 bis 40 Grad; 25 CC. dieses Magensaftes enthalten demnach 0,48 bis 0,96 Grm. (2 bis 4 pC.) des optischwirksamen Peptons.

Blut.

K. Krauſs (1) hat die Häminkrystalle aus dem Blute des Menschen, Ochsen, Hammels, des Schweins, der Maus und des Huhns mit einander verglichen und schlieſst aus seinen Untersuchungen, daſs die s. g. Teichmann'schen Blutkrystalle Merkmale darböten, welche erlaubten, mit Sicherheit Menschenblut von dem Blute mehrerer der gewöhnlichen Hausthiere zu unterscheiden.

W. Hutson Ford (2) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um darzuthun, daſs das Blut, wie Er vermuthete, im normalen Zustande (aus Zucker durch Gährung gebildeten) Alkohol enthalte. Nach seiner Angabe erhält man durch eine sorgfältig ausgeführte fractionirte Destillation aus gröſseren Mengen Blut eine kleine Menge einer Flüssigkeit, deren Dämpfe (im Dunkeln bemerkbar) entzündlich sind und welche sich mit Chromsäure grün färbt. Als weitere Stütze für die Annahme eines Gehalts von Alkohol im Blute hebt Ford noch hervor, daſs bei der Gährung eines Leberdecocts oder der Fäulniſs von Lebergewebe sich viel (in gleicher Weise nachweisbarer) Alkohol bilde, daſs empyreumatische, bei der Destillation gebildete Substanzen nicht so entzündlich wie der Alkohol seien,

(1) Beiträge zur Würdigung der Teichmann'schen Häminkrystalle in gerichtlich-medicinischer Hinsicht (Inauguraldissertation); Gieſsen, 1861. — (2) Aus Journ. of the Elliot soc. of nat. Hist. I, 43 (Charleston 1859) in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXII, 148. — Ueber den Nachweis von Alkohol im Organismus durch Chromsäure, sind von Hall-Smith (Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 177) Mittheilungen gemacht worden.

und dafs nach dem angewendeten Verfahren in frischem oder zersetztem Blut eine kleine Menge ($^1/_{4000}$) zugesetzten Alkohols wieder gefunden werden konnte. Er berechnet im Mittel aus seinen Versuchen für 10000 Th. Ochsenblut 0,057 Th. Alkohol und verlegt den Ort der Alkoholbildung in das von der Leber zur Lunge führende Blut.

R. Ang. Smith (1) findet, dafs Blut unter + 10 bis 12° nur langsam in Fäulnifs gerathe; in etwas höherer Temperatur finde diefs rascher statt. $^1/_2$ Liter Blut entwickelte bei 16° in 24 Stunden 100 CC., bei 22° 397 CC. Gas, welches (auf 100 CC. Gas) in der ersten Zeit durch seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff (und organischer Materie) 29 CC., später bis zu 60 CC. einer Lösung von übermangans. Kali entfärbte. Das im Anfang entwickelte Gas enthielt in 100 Vol. 82 Vol. Kohlensäure und liefs etwas mehr als 17 Vol. durch Kali nicht absorbirbaren Rückstand; bei fortschreitender Fäulnifs stieg die Kohlensäure auf nahezu 90 Volumprocent, während in gleichem Mafse der durch Kali nicht absorbirbare Antheil geringer wurde. Der letztere enthielt in 100 Vol. Kohlenoxyd 4,8, Kohlenwasserstoff 2,5, Wasserstoff 6,2 und Stickstoff 86,5 Vol. Ein Theil des durch die Fäulnifs des Bluts entwickelten Gases wurde durch Alkalien absorbirt; ein anderer, von Säuren und sauren Salzen aufgenommener Antheil enthielt Kohlenstoff und Stickstoff (letzteren theils als Ammoniak) im Verhältnifs wie 100 : 38,5, bei Anwendung von Eiweifs wie 100 : 28,9.

Gerinnung des Faserstoffes.

Von der umfangreichen Untersuchung, welche A. Schmidt (2) über die Coagulation des Fibrins veröffentlicht hat, können wir hier nur die hauptsächlichsten Resultate

(1) Chem. News IV, 268; Rép. chim. appliquée IV, 9. — (2) Archiv f. Anatomie, Physiologie u. wissenschaftl. Medicin von Reichert und Dubois-Reymond 1861, 545, 675; 1862, 533; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXV, 1; kürzere Mittheilungen Berl. Acad. Ber. 1861, 860, 705; Chem. Centr. 1861, 403; Mitth. der Resultate Compt. rend. LIII, 976; Instit. 1861, 407; J. pr. Chem. LXXXVII, 319.

Gerinnung des Faserstoffes.

wiedergeben. Chylus und Lymphe gerinnen augenblicklich, wenn man frisches defibrinirtes Blut zusetzt. Mischt man defibrinirtes Blut mit Albumin enthaltenden thierischen Flüssigkeiten, wie z. B. Flüssigkeit aus dem Pericardium oder Hydroceleflüssigkeit, so gerinnen diese und zwar um so rascher und zu einer um so consistenteren Masse, je activer das zugefügte Blut ist. Die Menge des gefällten Fibrins steht im Verhältniſs zu der Totalmenge der in der Faserstoff bildenden Flüssigkeit enthaltenen organischen Substanz. Die künstliche Coagulation wird beschleunigt durch Wärme und verzögert durch Kälte; die Wirksamkeit des Blutes dagegen verschwindet sehr rasch an freier Luft und in der Wärme, erhält sich aber lange in der Kälte und in hermetisch verschlossenem Raum. Kohlensäure verzögert die Gerinnung; Sauerstoff scheint ohne Wirkung zu sein. Chylus und Lymphe von Fibrin befreit wirken auf die serösen Flüssigkeiten ebenso wie das Blut, nur langsamer als dieses; dasselbe gilt von langsam gerinnendem Blut, wie z. B. dem Blut von Pferden, Reptilien und dem durch Asphyxie gestorbener Thiere. Das Blutserum wirkt viel langsamer als das defibrinirte Blut, aber das durch eine thierische Membran möglichst von Blutkörperchen befreite Serum wirkt noch, obwohl schwach, auf das Fibrin. Bringt man eine Hornhaut oder besser ein Stück Nabelgefäſs in ein Serum, so coagulirt dieses langsam. Dasselbe Resultat giebt der wässerige Auszug dieser Gewebe, der Speichel und die verschiedenen Flüssigkeiten des Auges: die wässerige Feuchtigkeit der Glaskörper und die Linse. Knorpelartiges Gewebe gab kein Resultat. Fügt man zu den erwähnten serösen Flüssigkeiten Blutkrystalle, die so lange gewaschen wurden, bis das Wasser keine Reaction auf Albumin mehr zeigte, so lösen sich die Krystalle rasch und bald nachdem die serösen Flüssigkeiten zu einer zitternden Gallerte geworden sind; das erhaltene Coagulum giebt beim Auspressen eine Flüssigkeit, welche noch Coagulation hervorbringt. Verdünnt

Gerinnung des Faserstoffes.

man diese Flüssigkeit mit Wasser und leitet Kohlensäure hindurch, so entsteht ein farbloser Niederschlag mit allen Eigenschaften des Globulins, während der Farbstoff in Lösung bleibt. Die filtrirte Flüssigkeit bringt kein Gerinnen mehr hervor, während der Niederschlag dieses viel energischer einleitet als die ursprünglich angewendeten Blutkrystalle. Wird durch stark mit Wasser verdünntes Blutserum Kohlensäure geleitet, so erhält man denselben Coagulation bewirkenden Niederschlag uud inactives Blutserum, wie aus den Blutkörperchen. Durch ein ähnliches Verfahren kann man diese Substanz auch abscheiden aus dem filtrirten Speichel, der wässerigen Feuchtigkeit des Auges, dem Wasser in welchem man Hornhaut oder ein Stück Nabelgefäfs macerirt hat u. s. w. Jede andere sehr stark verdünnte Säure kann hierbei die Kohlensäure ersetzen. Das durch Schlagen defibrinirte Blut wirkt weniger energisch als das durch Auspressen des Blutkuchens erhaltene.

Denis (1) giebt Näheres an über die Gewinnung und die Eigenschaften eines, von Ihm jetzt *Plasmin* genannten Blutbestandtheils, welcher dem Blut die Fähigkeit der freiwilligen Gerinnung ertheile. Denis hat die Existenz dieses Körpers schon früher (2) angedeutet. Er vermischt das aus den Gefäfsen strömende menschliche Blut (von fast gesunden Individuen) mit $^1/_7$ Vol. einer gesättigten Lösung von schwefels. Natron, filtrirt nach einigen Stunden das über den Blutkörperchen stehende Plasma und sättigt es dann mit gepulvertem Chlornatrium. Die sich ausscheidenden Flocken von Plasmin werden auf ein Filter gebracht und mit einer gesättigten Chlornatriumlösung gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist. Kalbs-, Ochsen- und Hammelblut mufs mit 2 Vol.

(1) Compt rend. LII, 1239; J. pharm. [3] XL, 43. — (2) Jahresber. f. 1858, 562.

gesättigter Glaubersalzlösung vermischt und nach zwei Stunden wiederholt filtrirt werden, bis das Filtrat durchsichtig und nur schwach gelblich gefärbt ist. Durch Kochsalz wird alsdann das Plasmin ausgefällt. Dieses ist ein weifser teigartiger Körper, der von der aufgesogenen Kochsalzlösung nicht ohne Veränderung getrennt werden kann. Es ist löslich in Wasser, erleidet beim vorsichtigen Trocknen bei 40° keine Veränderung, verliert aber seine Löslichkeit in Wasser beim Erhitzen auf 100° oder in Berührung mit selbst sehr verdünnten Säuren und Alkalien. Die Lösung in 15 bis 20 Th. Wasser erstarrt bei Luftabschlufs wie bei Luftzutritt nach einigen Minuten zu einer farblosen, durchsichtigen Gallerte, welche durch Pressen zwischen Leinwand in Fäden von Fibrin sich verwandelt. Die ablaufende salzhaltige Flüssigkeit enthält einen anderen Theil des Fibrins, wie das geschlagene Blut, gelöst. Denis erwähnt noch, dafs das aus Plasmin gebildete Fibrin nicht immer dieselben Eigenschaften zeige. So sei das aus arteriellem Blut in der Ruhe oder durch Schlagen ausgeschiedene Fibrin unlöslich in lauwarmer Kochsalzlösung; das aus venösem Blut durch Schlagen abgeschiedene Fibrin löse sich völlig darin auf, während das aus demselben Blut in der Ruhe gebildete Fibrin nur schleimig-zähe werde. Letzterer Körper sei das Globulin der Blutkörperchen.

Chylus und Lymphe.

Bezüglich einer Untersuchung von C. Schmidt (1) über die chemische Constitution und den Bildungsprocefs der Lymphe und des Chylus können wir, da die Abhandlung einen kürzeren Auszug nicht gestattet, nur auf dieselbe verweisen.

Nebennieren.

Seligsohn (2) erhielt bei einer Wiederholung der Versuche von Vulpian und Cloëz (3) zur Nachweisung

(1) N. Petersb. Acad. Bull. III, 355; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 8; Chem. Centr. 1861, 417. — (2) Chem. Centr. 1861, 241. — (3) Jahresber. f. 1857, 561.

der von letzteren in den Nebennieren aufgefundenen Hippursäure und Taurocholsäure, aus einem Pfunde frischer Nebennieren eines Ochsen Krystalle von den Eigenschaften der Benzoësäure, und in der davon getrennten, mit concentrirter Salzsäure behandelten Flüssigkeit auch Taurin.

Leber. F. W. Pavy (1) theilt Beobachtungen mit über den Einflufs kohlens. Alkalien auf den Hepatingehalt der Leber und die Secretion des Zuckers im Harn. Die Schlufsfolgerungen sind : dafs kohlens. Natron, nach Verletzung des sympathetischen Nerven in die Circulation gebracht, die (sonst eintretende) Zuckerharnruhr verhindere. Es finde diefs auch statt, wenn das kohlens. Natron in das Pfortadersystem gebracht und nach erfolgtem Tod die Circulation künstlich unterhalten werde; im Venensystem verhindere es dagegen in diesem Fall die Bildung von Zucker nicht (2). Während des Lebens bewirke das kohlens. Natron ein rasches Verschwinden des Hepatins aus der Leber ohne Zuckerbildung. Pavy kann jedoch nicht angeben, was hierbei aus dem Hepatin gebildet wird.

Galle. A. Strecker (3) theilt vorläufig mit, dafs der in Alkohol und in Aether lösliche Theil der Galle aufser Fetten und Cholesterin, *Lecithin* (4) (welches mit Barytwasser in Glycerinphosphorsäure und fette Säuren zerfällt), Sarcolactinsäure (Fleischmilchsäure) und eine starke Base, das *Cholin*, enthalte. Zur Isolirung der Sarcolactinsäure und des Cholins fällt man die wässerige Lösung von Schweinegalle mit Salzsäure, filtrirt und wascht den Niederschlag wiederholt mit Wasser. Die wässerigen Flüssigkeiten werden im Wasserbad verdampft, der Rückstand mit Alkohol erschöpft und die Lösung zuerst mit

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 90. — (2) Pavy (Lond. R. Soc. Proc. XI, 385) hat auch Mittheilungen gemacht über den Einflufs von Säure auf die Secretion des Zuckers im Harn. — (3) Compt. rend. LII, 1270; Rép. chim. pure III, 345; J. pharm. [3] XL, 374. — (4) Vgl. Gobley, Jahresber. f. 1851, 589, 598 u. f. 1856, 711.

Schwefelsäure und dann so lange mit Aether vermischt, als sich noch ein Niederschlag (ein mit Krystallen gemengter syrupartiger Körper) bildet. Dieser wird mit Aether gewaschen, die vereinigten ätherischen Lösungen verdampft und der Rückstand mit Wasser und Zinkoxyd gekocht, wo sich beim Verdampfen Krystalle von sarcolactins. Zink, $C_8H_5ZnO_6 + 2HO$, absetzen. Die durch Aether gefällte syrupartige Substanz wird mit absolutem Alkohol erschöpft, die Lösung verdampft und der Rückstand mit Wasser und Bleioxydhydrat gekocht. Nach der Entfernung des gelösten Bleis mittelst Schwefelwasserstoff verdampft man von Neuem, behandelt den Rückstand mit Alkohol und versetzt die alkoholische Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid. Die ausgeschiedenen, durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigten Flocken bilden aus Wasser umkrystallisirt grofse orangegelbe Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{13}NO_2$, $HCl, PtCl_2$ entspricht. Durch Fällung des Platins mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus das schwierig krystallisirende salzs. Cholin und aus diesem (durch Umwandlung in schwefels. Salz und Behandeln des letzteren mit kohlens. Baryt) das kohlens. Cholin, welches in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich ist, alkalisch reagirt und in Schuppen krystallisirt. Strecker stellt das Cholin, mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\N\end{matrix}$, den von Wurtz erhaltenen sauerstoffhaltigen Basen an die Seite. Die eingetrocknete Schweinegalle enthält nur wenige Procente Cholin.

Cholesterin. Nach Versuchen von Planer (1) bildet sich durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Cholesterin bei gewöhnlicher Temperatur eine braune dickflüssige Substanz, welche bald krystallinisch erstarrt und durch Auspressen, Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aether

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 25; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 447; Rép. chim. pure III, 482.

und Alkohol leicht zu reinigen ist. Die Analyse dieses von Planer *Chlorcholesteryl* genannten Körpers führte zur Formel $C_{52}H_{43}Cl$. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, schwer löslich in Weingeist, schmilzt bei etwa 100° und zeigt vor dem Erstarren im auffallenden Lichte eine lebhaft violette, bei durchgehendem eine gelblich-grüne Farbe; durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie nicht zersetzt.

Gallensteine.

Thudichum (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht, welche eine Theorie der Gallensteine, Betrachtungen über die Fäulnifs der Galle, die dabei zu verschiedenen Perioden auftretenden Producte, sowie auch das von Ihm befolgte Verfahren zur Analyse der Gallensteine des Menschen und des Ochsen enthält. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Gobley (2) fand in einem Gallenstein 97,5 pC. Cholesterin, neben 2,5 pC. Farbstoff und Schleim und Spuren von Fett. Nach seinen Versuchen löst sich das Cholesterin dieser Steine am leichtesten und raschesten in Chloroform, und Er weist darauf hin, dafs die innerliche Anwendung des Chloroforms möglicherweise bessere Dienste leisten werde, als die von Durand vorgeschlagene Mischung von Aether und Terpentinöl.

Glycogen.

Spritzt man eine Leber wenige Tage nach dem Tode in der Art mit kaltem Wasser aus, dafs man den Strom von der Pfortader aus durch die Capillaren treibt, so verwandelt sich, nach Gerlach's Beobachtung, die dunkle Farbe der austretenden Flüssigkeit allmälig in Hellrosa und ein milchiges Weifs um und wird dann bei fortgesetzter Injection ganz farblos. Die rosafarbene und die milchweifse Flüssigkeit setzten beim Stehen ein flockiges Gerinnsel ab, während die überstehende Flüssigkeit opali-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 114; Chem. Centr. 1862, 683; anal. Verfahren Zeitschr. anal. Chem. I, 122. — (2) J. pharm. [3] XL, 84.

sirend bleibt. Gorup-Besanez (1) fand, dafs die opalisirende Beschaffenheit der durch die Leber getriebenen Flüssigkeit von Glycogen herrühre, und dafs sich dasselbe auf diesem Wege leicht darstellen lasse. Man kocht die mit Essigsäure vermischte Flüssigkeit auf, filtrirt von dem Eiweifscoagulum ab und versetzt das Filtrat mit dem doppelten Vol. Alkohol von 90°. Die ausgeschiedene flockige Fällung wird auf einem Filter mit Alkohol vollkommen ausgewaschen, hierauf in Wasser gelöst und die Lösung abermals mit Essigsäure zum Sieden erhitzt. Das Filtrat läfst dann, mit Alkohol vermischt, weifses Glycogen fallen, welches durch Behandlung mit Aether von anhängendem Fett zu befreien ist. Das so gewonnene Glycogen ist ein schneeweifses stärkmehlartiges Pulver, welches sich in Wasser zu einer stark opalisirenden, mit Jod weinroth werdenden Flüssigkeit löst. Durch Eisessig wird dieselbe nicht gefällt, wohl aber klarer. Die von Klincksieck ausgeführte Analyse führt, wie die von Kekulé (2), zur Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$. Da die Analyse von Pelouze $C_{12}H_{12}O_{12}$ und die von Lochner (3) $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ entspricht, so scheint das Glycogen je nach der Darstellung verschiedene Wassermengen binden zu können, oder es existiren verschiedene Formen desselben, worauf auch die Widersprüche über das Verhalten deuten.

Fleischzucker. Nach einer vorläufigen Mittheilung von G. Meissner (4) findet sich in der Parenchymflüssigkeit des gestreiften Muskelgewebes (der Skeletmuskeln) bei allen Wirbelthieren als constanter und ganz normaler Bestandtheil ein wahrer Zucker, welchen Meissner Fleischzucker nennt. Derselbe geht in das Wasserextract des Fleisches über und stammt weder aus der Nahrung, noch aus der Leber, son-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 227; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 248; Chem. Centr. 1861, 847; Rép. chim. pure IV, 29. — (2) Jahresber. f. 1858, 570. — (3) Ueber die zuckerbildende Substanz der Leber. (Inauguraldissertation); Erlangen 1858. — (4) Nachrichten d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1861, 206; Chem. Centr. 1861, 968.

Fleischzucker.

derm aus dem Muskelgewebe selbst. Dieser Zucker ist von **Meissner** gefunden worden in der Fleischflüssigkeit des ganz frischen, meist noch warmen Fleisches vom Menschen, Hunde, von der Katze, vom Rind, Schwein, Kaninchen, vom Huhn, von der Taube, vom Frosch und von verschiedenen Cyprinusarten. Die Muskeln einer Katze, welche acht Tage lang mit vollständig ausgelaugtem (also zuckerfreiem) Fleisch, mit etwas Kochsalz angerührt, gefüttert worden war, enthielten nicht weniger Zucker als sonst. Die Menge des Zuckers im Fleisch ist immer so grofs, dafs wenn man 1 Kilogrm. desselben mit 1 Liter Wasser extrahirt, derselbe in dem (von Eiweifskörpern befreiten) Extract deutlich nachweisbar ist. In nicht zu verdünnter, schwach saurer Lösung geht der Fleischzucker bei etwa 40° mit Hefe schnell in weinige Gährung über; unter Umständen kommt es vor, dafs ein concentrirtes Fleischextract im Sommer auch ohne Hefezusatz in Gährung übergeht (1). Der Fleischzucker reducirt die alkalische Kupferoxydlösung und zwar schon bei niederer Temperatur, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist; er reducirt ferner das Wismuthoxyd bei Gegenwart freien Alkalis. Der Fleischzucker ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich. Bei einigen Thieren kann die Schwerlöslichkeit in Alkohol zur Fällung des Zuckers neben anderen Substanzen aus der unreinen Lösung benutzt werden; bei der Fleischflüssigkeit des Frosches ist dies nicht möglich und es ist vielleicht der Fleischzucker bei verschiedenen Thieren nicht ganz identisch. Er hat wenig Neigung zu krystallisiren. Eine Chlornatriumverbindung des Zuckers zu erhalten ist noch nicht gelungen. Der Fleischzucker liefert bei der Zersetzung durch Salpetersäure keine Schleimsäure. **Meissner** ist mit der Verfolgung der betreffenden Untersuchung noch beschäftigt.

(1) Die Beobachtung, dafs kaltes Fleischextract bei warmem Wetter förmlich in Gährung geräth, wie Zuckerwasser mit Hefe, ist schon früher von **Liebig** (Chem. Briefe, 4. Aufl., II, 489) gemacht worden.

Milch. A. Müller (1) hat beobachtet, dafs Milch, welcher im frisch gemolkenen Zustande durch Aether kaum Spuren von Fett entzogen werden können, um so mehr Fett an dieses Lösungsmittel abgiebt, je älter sie ist. Die Löslichkeit des Fettes nimmt in der Art zu, dafs der Aether, welcher der 2 Stunden alten Milch nur 0,55 pC. Fett entzieht, nach 109 Stunden 4,56 pC. aufnimmt. Müller vermuthet, dieses Verhalten beruhe auf einer als „süfse Gährung“ bezeichneten Veränderung der eiweifsartigen Hüllen der Butterkügelchen, bei welcher (sofern die überstehende Luft an Sauerstoff ärmer werde) eine Oxydation stattfinde. Auch lasse sich, nach den Erfahrungen der Milchwirthschaften, die Auflösung der Butterhäutchen sowohl durch niedrige als durch hohe Temperatur verzögern. Müller ist ferner der Ansicht, dafs der Fettgehalt der Milch ohne Eindampfung derselben genau ermittelt werden könne durch Anwendung einer Mischung von (1 Vol.) absolutem Alkohol und (3 Vol.) absolutem Aether, eines Lösungsmittels für Fett, welches durch seine Vereinigung mit dem Serum der Milch zu einer homogenen Flüssigkeit eine innigere Berührung mit den Fettkügelchen gestatte, als Aether, Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

Hautdrüsen der Kröte. J. Davy (2) fand, dafs die Drüsenflüssigkeit der Kröte weder sauer noch alkalisch reagire und auch keine giftige Wirkung besitze, was den früheren Angaben von Cloëz und Gratiolet (3) widerspricht.

Castoreum. Valenciennes (4) hat durch Auskochen von mit gelöschtem Kalk gemischtem Castoreum mit Wasser, und wiederholtes Behandeln des sich absetzenden getrockneten Niederschlags mit kochendem Alkohol, beim Verdampfen desselben einen krystallisirten Körper erhalten, welchen

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 13. — (2) Edinb. R. Soc. Proc. IV, 426; aus dem Edinb. new phil. Journ. XIII, 200 in Chem. Centr. 1861, 464; J. pharm. [3] XL, 159. — (3) Jahresber. f. 1851, 598; f. 1852, 706. — (4) Rép. chim. appliquée III, 385.

man durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle reinigt. Dieser Körper, das *Castorin*, krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln, welche keinen Geschmack und einen an das Castoreum erinnernden Geruch zeigen. Mit Kalihydrat erhitzt entwickelt das Castorin kein Ammoniak. Kochende Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es auf und scheiden es in Form glänzender Blättchen wieder ab. Kalilauge löst es nur bei hinreichender Concentration und in der Kälte. Valenciennes glaubt, dafs die Wirkungen des Castoreums nicht dem Castorin, sondern dem darin enthaltenen flüchtigen Oel zugeschrieben werden müssen.

Harn.

E. Smith (1) hat theils an Ihm selbst, theils an vier Gefangenen angestellte Beobachtungen mitgetheilt über die Beziehungen der Menge des Harnstoffs und des Harns zur Tages- und Jahreszeit, zur Anstrengung, Nahrung, Temperatur und Druck der Atmosphäre. Unter anderen Resultaten führt Er an, dafs die stärkste Ausscheidung von Harnstoff, Kohlensäure und Fäces am Sonntag, am Tage der Ruhe und der vermehrten festen Nahrung, statt habe und dafs an diesem Tage auch die Fäces so viel Stickstoff enthielten, als selbst der Harn.

Ammoniakgehalt des Harns.

C. Neubauer (2) hat in Folge einer Behauptung von Bamberger (3), dafs die Angaben von Heintz, Boussingault, de Vrij und Neubauer über den Gehalt des normalen Harns an Ammoniaksalz wahrscheinlich auf Irrthümern beruhten, seine früheren Versuche (4) wiederholt, und zwar, wie vorauszusehen, mit demselben Erfolg. Er fand in frischem Harn vom Vormittag (als Ammoniaksalz) 0,034 pC. Ammoniak, im Nachmittagsharn 0,0425 pC., im Nachtharn 0,068 pC. Er überzeugte sich, dafs der Harn mit etwas Kalkmilch schon in der Kälte

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 214. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 117. — (3) Würzb. med. Zeitschr. I, 146. — (4) Jahresber. f. 1855, 740.

Ammoniak entwickelt und dafs dieses Ammoniak weder von dem Harnstoff, noch von den durch Bleisalz ausfällbaren Bestandtheilen des Harns abstammt. — Auch von Heintz (1) sind Erwiederungen bezüglich Bamberger's Angaben veröffentlicht worden.

Zuckergehalt des Harns.

Bence Jones (2) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Empfindlichkeit der verschiedenen, zur Nachweisung und Bestimmung des Zuckers im Harn angewendeten Verfahrungsweisen zu prüfen. Er findet, dafs das von Lehmann angegebene Verfahren (Ausziehen des Harnrückstands mit Alkohol, Fällen des Zuckers mit alkoholischer Kalilösung und Erhitzen der wässerigen Lösung des Zuckerkalis mit Kupferoxydlösung) zur Entdeckung kleiner Mengen von Zucker im Harn sich nicht eigne und dafs auch das Gährungsverfahren unmittelbar mit dem Harn nicht angewendet werden könne, da die Harnbestandtheile, namentlich in concentrirtem Harn, die Gährung theilweise verhindern. Bei der Nachweisung des Zuckers mittelst des Saccharimeters finde durch die nothwendige Entfärbung mittelst Thierkohle oder Bleiessig und Ammoniak stets ein Verlust an Zucker statt. Am empfindlichsten ist die Pettenkofer'sche Probe, nach welcher bekanntlich die entfärbte Lösung mit einigen Tropfen gallens. Natron und dann mit etwas concentrirter Schwefelsäure vermischt wird, wo bei Anwesenheit von Zucker die purpurrothe Färbung auftritt. Nach der Trommer'schen Probe läfst sich zwar noch $^1/_{20}$ pC. Zucker im Harn auffinden; bei kleineren Mengen aber wird die Abscheidung von Kupferoxydul durch vorhandenes Ammoniaksalz und Harnstoff verhindert. Nach Brücke's Methode (successives Ausfällen des Harns zuerst mit Bleizucker, dann mit

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 409. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 22; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXII, 244; Berichtigung LXV, 125; Rép. chim. pure III, 319; N. Arch. ph. nat. XII, 186; J. pr. Chem. LXXXV, 246; Chem. Centr. 1862, 683.

basisch-essigs. Blei und Ammoniak, Zersetzen des zweiten Niederschlags mit Oxalsäure und Erhitzen der Flüssigkeit mit alkalischer Kupferlösung) (1) werden etwa $^2/_3$ des Zuckergehalts aus dem Harn ausgefällt. Zersetzt man den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine farblose, gährungsfähige Zuckerlösung, deren Gehalt durch das Saccharimeter ermittelt werden kann. B. Jones bestätigt Brücke's Angaben über das Verhandensein von Zucker im gesunden Harn. Die Menge des von Jones in solchem Harn gefundenen Zuckers beträgt 2 bis 3 Grän aufs Liter.

H. Huppert (2) veröffentlichte eine Zusammenstellung aller in den letzten Jahren erschienenen Untersuchungen über *Diabetes mellitus* und namentlich über den Nachweis und die Bestimmung des Zuckers im Harn.

N. Iwanoff (3) hat eine große Reihe von Untersuchungen über den Zuckergehalt des Harns von Schwangeren und Wöchnerinnen publicirt, aus welchen sich ergiebt, daſs eine physiologische Glycosurie bei den genannten Umständen bis jetzt nicht festgestellt werden konnte. Zucker kommt häufiger als man bisher angenommen im Harn aller Menschen, durchaus aber nicht ausschlieſslich constant und in vermehrter Menge bei Schwangeren und Wöchnerinnen vor. Die Angaben über vermehrten Zuckergehalt in dem Harne jener beruhen nach Iwanoff auf Verwechselung eines bereits vorgebildeten Zuckers mit einem, der während der Untersuchungen erst aus einem noch genauer zu untersuchenden Extractivstoff (*Indican?*) durch Einwirkung der Alkalien und vorzugsweise der Säuren entstanden war.

Aceton im Harn.

Nach Versuchen von W. Petters, J. Kaulich und

(1) Jahresber. f. 1860, 675. — (2) Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CXII, 83. — (3) Beiträge zu der Frage über die Glycosurie der Schwangeren, Wöchnerinnen und Säugenden (Inauguraldissertation) Dorpat 1861.

F. Betz (1) enthält der eigenthümlich süfs riechende Harn (auch das Blut und das Gehirn) Diabetischer, namentlich bei gastrischen Zuständen, eine kleine Menge Aceton, dessen Vorhandensein (dem Geruch nach) von Ihnen auch in der Exspirationsluft an Scharlach, Typhus und Pneumonie Erkrankter bisweilen wahrgenommen wurde. Aus einer gröfseren Menge (700 Pfd.) diabetischen Harns wurde durch fractionirte Destillation und Behandeln des letzten Products mit Aetzkalk und Chlorcalcium eine bei 60 bis 61° siedende, mit Schwefelsäure oder Kali sich bräunende Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung annähernd dem Aceton entsprach. Die genannten Chemiker vermuthen, das so erhaltene Aceton enthalte etwas Alkohol und beide nur bei einer Verdauungsstörung auftretenden Körper seien durch Gährung (eingeleitet durch die Magenschleimhaut oder durch Pilze) aus Traubenzucker entstanden. Der hauptsächlich in der ausgeathmeten Luft, aber auch an dem Harn wahrzunehmende Acetongeruch finde sich stets vergesellschaftet mit einer Affection der Rachenschleimhaut (bei Scharlach, den Pocken und der Grippe).

Alkapton. C. Boedeker (2) hat in dem Harn eines Kranken einen Körper entdeckt, welcher ähnlich dem Traubenzucker die Eigenschaft besitzt, Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu reduciren. Der diesen von Boedeker *Alcapton* genannten Körper enthaltende Harn besafs die Eigenschaft, nach dem Zusatz von Aetzkali unter Braunfärbung mehr als sein gleiches Vol. Sauerstoff zu absorbiren und auch nach vollkommener Sättigung damit noch beim Sieden aus einer alkalischen Kupferoxydlösung Kupferoxydul abzuscheiden. Zur Isolirung des Alcaptons wurde der Harn

(1) Aus Prager Vierteljahrsschr. LV, 81; LXVII, 58 und Memorab. VI, 3 in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. CXII, 145. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 98; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 217; J. pr. Chem. LXXXII, 442; J. pharm. [3] XXXIX, 473; Rép. chim. pure III, 365.

Alkapton.

zuerst mit Bleizucker, dann das Filtrat vorsichtig mit basisch-essigs. Bleioxyd ausgefällt und der letztere Niederschlag nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde unter Zusatz von gepulvertem Schwerspath eingetrocknet und die Masse wiederholt mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verjagen des Aethers bleibende harzige braunrothe (viel Hippursäure enthaltende) Masse wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und mit dieser dunkeln Lösung die Ausfällung mit neutralem, dann mit basisch-essigs. Bleioxyd u. s. w. wiederholt. Es wurde so der fragliche Körper als gelbe firnifsartige, geruch- und geschmacklose Masse erhalten, welche beim Erhitzen einen widerlichen, an Gallenstoffe erinnernden Geruch verbreitete. Der Körper enthält Stickstoff, aber keinen Schwefel, löst sich äufserst leicht in Wasser und Alkohol, aber nur wenig in Aether. Die wässerige Lösung reagirt sauer, liefert mit concentrirter Salpetersäure erhitzt Pikrinsäure und färbt sich mit ätzenden Alkalien, aber erst bei Luftzutritt, braun. Basisch-essigs. Bleioxyd giebt starke weifse, an der Luft bräunlich-violett werdende Fällung; salpeters. Silberoxyd wird erst beim Erhitzen, leichter noch auf Zusatz von etwas Natron reducirt; ähnlich verhält sich der mit salpeters. Silberoxyd entstehende weifse Niederschlag. Salpeters. Quecksilberoxyd giebt eine flockige, rostbraune, beim Erhitzen grauschwarz werdende Fällung; Uebermangansäure wird schon in der Kälte, Chromsäure beim Erhitzen rasch reducirt. Mit überschüssiger alkalischer Kupferlösung gekocht wird sogleich Kupferoxydul abgeschieden. Vom Zucker unterscheidet sich das Alcapton wesentlich durch sein Verhalten gegen Wismuthoxyd, indem letzteres nicht wie vom Zucker unter Schwärzung reducirt wird. Das Alcapton ist nicht gährungsfähig. Der das Alcapton liefernde Harn enthielt nicht über 1 pC. Zucker; er färbte sich, zur Nachweisung des Zuckers nach Brücke's Verfahren mit alkoholischer Kalilösung versetzt, sogleich fast schwarz.

Embryonalflüssigkeit.

N. Tschernow (1) hat eine, an Majewski's Arbeit (2) sich anschliefsende Untersuchung über die Zusammensetzung der Embryonalflüssigkeiten der Fleischfresser veröffentlicht, bezüglich deren Resultate wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Cystenflüssigkeit.

Latour (3) fand in einer pathologischen Flüssigkeit aus einer Ovariencyste 98,67 pC. Wasser, 0,66 pC. eiweifsartiger Materie (Fibrin?) mit Spuren von Albumin und Fett und 0,68 pC. Chlornatrium mit Spuren von phosphors. Kalk. Die Flüssigkeit war neutral, von schleimiger Consistenz und coagulirte nur schwach beim Erhitzen oder mit Alkohol, vollständiger durch Aether und Eisensalze. Der ausgeschiedene eiweifsartige Körper war plastisch, wie Fibrin, aber unlöslich in Salpeter und Chlornatrium; unter dem Mikroscop zeigte er körnige Beschaffenheit.

Eiter.

C. Giesecke (4) hat den Eiter von einem Congestionsabscesse an der Hüfte eines gesunden Mannes auf seine Zusammensetzung untersucht. Der Eiter war ohne allen unangenehmen Geruch, dicklich rahmartig, blafsgelb, schwach alkalisch und von dem spec. Gew. 1,022. Er enthielt in 100 Th. 88,76 Wasser und 11,24 feste Stoffe (bei 120°); letztere waren 4,38 Albumin, im Eiterserum gelöst; 4,65 Eiterkörperchen, Schleim, nebst wenig Leucin und Glutin; 1,09 Cholesterin mit etwas neutralem Fett; 0,59 Chlornatrium; 0,32 Natron des Natronalbuminats, mit wenig phosphors. Natron und schwefels. Kali; 0,21 phosphors. Magnesia-, Kalk- und Eisenoxydul.

Knorpelgewebe.

M. Schulze (5) erinnert bezüglich der Angabe Friedleben's (6) über die vermeintliche Umwandlung

(1) De liquorum embryonalium in animalibus carnivoris constitutio chemica, Dorpat 1858; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. CXI, 8. — (2) Jahresber. f. 1858, 565. — (3) J. pharm. [3] XL, 340. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 110; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 240; Rép. chim. pure III, 320. — (5) J. pr. Chem. LXXXIII, 162; Chem. Centr. 1861, 894. — (6) Jahresber. f. 1859, 622.

Knorpelgewebe.

des Chondrins in Glutin daran, wie Er schon 1849 (1) gefunden habe, dafs mit verdünnter Kalilauge bei 30 bis 40° digerirter Knorpel nach dem Kochen mit Wasser gelatinirte und dem Glutin sich ähnlich verhielt. Weitere Versuche ergaben, dafs der mit Säuren behandelte Knorpel wohl in einigen seiner chemischen Eigenschaften dem Glutin nahe steht, in anderen aber, wie in dem Verhalten gegen Gerbsäure, Sublimat und andere Metallsalze, unverändert bleibt.

G. Fischer und C. Boedeker (2) haben gefunden, dafs sich aus Knorpel beim Kochen mit Säuren Zucker bildet (3). Behandelt man gereinigte, mit kalter verdünnter Salzsäure von unorganischen Salzen möglichst befreite Rippenknorpel kochend mit starker Salzsäure, bis eine Probe alkalische Kupferoxydlösung beim Kochen reducirt, digerirt dann die verdünnte Lösung mit überschüssiger Bleiglätte und vermischt das verdampfte Filtrat mit Alkohol, so erhält man eine braune Flüssigkeit, aus welcher durch basisch-essigs. Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak der gröfsere Theil des gebildeten Zuckers ausgefällt wird. Der ausgewaschene Niederschlag liefert mit Schwefelwasserstoff zerlegt eine Lösung, welche bei Gegenwart von Alkali Silber-, Wismuth- und Kupferoxyd reducirt und nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natron mit Hefe unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol in Gährung

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 275. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 111; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIV, 18; Chem. Centr. 1861, 204; Ann. ch. phys. [3] LXII, 286; Rép. chim. pure III, 287; J. pharm. [3] XXXIX, 465. — (3) Boedeker beobachtete 1854, dafs aus hyalinem Knorpel, sowohl aus Rippenknorpel wie aus Luftröhrenknorpel von Menschen und Thieren und ebenso aus Chitin durch Kochen mit Mineralsäuren Zucker erhalten werde, der aber nicht in Gährung zu bringen war. H. Schiff (Ann. Ch. Pharm. CXIX, 256) macht darauf aufmerksam, dafs Gerhardt (Précis de chim. organ., deutsche Ausgabe II, 364, auch Traité de chim. org. IV, 509) schon 1845 die Bildung von gährungsfähigem Zucker beim Kochen von thierischem Leim mit verdünnter Schwefelsäure wahrgenommen habe.

geräth. Das Chondrin enthält demnach ein Glucosid (oder nach Fischer und Boedeker ein Saccharolyt). Zur Entscheidung der Frage, ob das Chondrin im Kreislaufe sich ähnlich wie gegen Mineralsäuren verhalte, ob also im Harn nach reichlichem Genuſs von Chondrin eine vermehrte Ausscheidung von Zucker (und von Harnstoff) eintrete, wurde von Fischer eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultat dafür spricht, daſs bei Chondringenuſs der Harnstoff- und auch der Zuckergehalt des Harns zunimmt.

Boedeker berechnet für das Chondrin aus den vorhandenen Analysen die Formel $C_{336}H_{254}N_{42}O_{144}S$ und hält es nicht für ganz unwahrscheinlich, daſs dasselbe (abgesehen von dem als Schwefelsäure austretenden Schwefel) unter Aufnahme von 72 HΘ und 8 O in 20 Aeq. Harnstoff, 16 Aeq. Glycogen und 2 Aeq. Glycocholsäure zerfallen könne.

Knochen.

Die von Chossat ermittelte Thatsache, daſs bei mangelnder Zufuhr von Salzen die Knochen dünn und zerbrechlich werden, veranlaſste Milne-Edwards (1), die sich daran reihende Frage, ob dabei bloſs die Kalksalze oder das ganze Knochengewebe resorbirt werden, experimentell zu entscheiden. Die Untersuchung der Knochen von Tauben, welche 3½ Monate lang ein nur wenig Erden enthaltendes Futter erhalten hatten, ergab, daſs bei Mangel an Kalksalzen in der Nahrung sich die Zusammensetzung des Knochens nicht verändert, er also in seiner Totalität resorbirt wird. Milne-Edwards hat ferner untersucht, ob bei Mangel an Kalksalzen dieselben in den Knochen durch analoge Körper, wie die Eisen-, Mangan- und Magnesiaverbindungen vertreten werden können, wie eine solche

(1) Compt. rend. LII, 1327; Instit. 1861, 239; J. pharm. [3] XL, 47; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 3. Darüber, daſs in den Knochen kein Kalkphosphat enthalten ist, das auf 1 Aeq. Säure weniger als 3 Aeq. Basis enthält, hat C. Folwarenczny (Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 4) Untersuchungen veröffentlicht.

Knochen.

Vertretung in der Eischale, nach den Versuchen von Roussin (1), statthaben kann. Die genannten Salze können nun, nach den an Tauben vorgenommenen Versuchen von Milne-Edwards, nicht in die Knochen übergehen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 640.

Analytische Chemie.

Indirecte Analyse.

Fr. Mohr (1) bespricht den Werth der indirecten Analyse. Er zeigt, wie bei der Ermittelung von Chlorkalium und Chlornatrium durch Wägung des Gemenges und Bestimmung des Chlors ein Fehler in der Summe der Bestandtheile im Chlorkalium 4,63 fach und ein Fehler im Chlor 7,63 fach vergrößert erscheine und daſs demnach die indirecte Analyse nur mit Vorsicht anzuwenden sei.

Volumetrische Analyse.

F. G. Schaffgotsch (2) erläutert an Beispielen die Möglichkeit einer reinen Maſsanalyse ohne alle Anwendung der Wage, also auch ohne bekannten Gehalt der Maſsflüssigkeiten, doch mit Berechnung nach Gewichtsprocenten.

E. W. Davy (3) empfiehlt das Ferrocyankalium in Verbindung mit chroms. Kali für volumetrische Analysen, insbesondere zur Ermittelung des Werthes des Chlorkalks und des Braunsteins. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, daſs die Chlorkalklösung oder jede andere Chlor enthaltende Flüssigkeit mit einem Ueberschuſs einer Lösung von Ferrocyankalium von bekanntem Gehalt vermischt und dann der nicht in Ferridcyankalium überge-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 129. — (2) Pogg. Ann. CXII, 615. — (3) Phil. Mag. [4] XXI, 214; Chem. News III, 274, 287; im Ausz. Rép. chim. pure III, 298; J. pr. Chem. LXXXVI, 56.

führte Antheil durch eine titrirte Lösung von zweifach-chroms. Kali ermittelt wird. Das Ende der Reaction (das Verschwinden des Ferrocyankaliums) wird daran erkannt, dafs ein Tropfen der Lösung in verdünntem Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag mehr erzeugt. Davy findet ferner, dafs das Ferrocyankalium als Reductionsmittel für gewisse Schwefelmetalle (Schwefelarsen) dem Cyankalium vorzuziehen sei.

C. Luckow (1) empfiehlt, statt der Lackmustinctur die Cochenilletinctur in der Alkali- und Acidimetrie anzuwenden. Man erhält dieselbe durch Schütteln von 3 Grm. gepulverter Cochenille mit 250 CC. einer Mischung aus 3 bis 4 Vol. destillirtem Wasser und 1 Vol. Alkohol und Abfiltriren der rubinrothen Lösung. Bei allmäliger Verdünnung mit reinem destillirtem Wasser geht die Farbe der Lösung in Orange, dann in Gelborange über. Diese Tinctur färbt die Lösungen der freien Alkalien und alkalische Erden, sowie deren kohlens. Salze carminroth bis violett-carminroth, die Lösungen der starken Säuren und der sauren Salze derselben orange bis gelborange. Die Anwendung der Cochenilletinctur in der Alkali- und Acidimetrie erlaubt es, die Mafsflüssigkeiten stärker zu verdünnen, als dies bei Anwendung von Lackmustinctur möglich ist, und hat ferner vor der letzteren den Vorzug, dafs sie eine einfache, directe Bestimmung der gelösten kohlens. Alkalien und kohlens. alkalischen Erden und somit auch eine schnelle, genaue Titerstellung der alkalimetrischen Säuren auf eine Lösung von reinem kohlens. Natron von bekanntem Gehalt gestattet.

Acidimetrie.

E. Langer und R. Wawnikiewicz (2) haben ein Ihnen von Bunsen angegebenes Verfahren geprüft, durch welches man mittelst der gewöhnlichen, zur Bestimmung

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 424; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 263. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 230.

freier Säuren und Alkalien dienenden Titrirflüssigkeiten alle an solche Basen gebundenen Säuren ermitteln kann, welche durch ätzende oder kohlens. Alkalien ohne Verunreinigung und vollständig abscheidbar sind. Fügt man dem auf seinen Säuregehalt zu prüfenden Salze so viel von einer titrirten Alkalilösung im Ueberschufs zu, bis die Basis vollständig gefällt ist und bestimmt nun den Alkaligehalt der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, so ist dadurch die Menge der mit der Basis im untersuchten Salze verbundenen Säure gegeben. Die abgewogene Salzmenge wird in Wasser gelöst, mit dem titrirten Alkali bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und nach dem Umrühren von dem bekannten Gesammtvolum ein bestimmtes Volum abfiltrirt und das Filtrat auf den Gehalt an freiem Alkali titrirt. Bei gehöriger Verdünnung fällt die Unsicherheit, die daraus entspringt, dafs die Flüssigkeiten vor und nach der Vermischung nicht genau dasselbe Volum beibehalten, innerhalb der Grenzen der übrigen Beobachtungsfehler. Versuche mit verschiedenen reinen salpeters. und schwefels. Salzen gaben sehr genaue Resultate; bei einigen Salzen war es erforderlich, die alkalische Flüssigkeit zu erhitzen; mit salpeters. Wismuthoxyd wurden nur genaue Resultate erhalten bei Anwendung von kohlens. Natron und halbstündigem Kochen der damit übersättigten Lösung.

C. Lea (1) macht auf eine Fehlerquelle bei solchen volumetrischen Säurebestimmungen aufmerksam, bei welchen (wie z. B. bei dem Verfahren von Kieffer) (2) als Endreaction das Auftreten eines (als unlöslich betrachteten aber häufig in der Flüssigkeit löslichen) Oxyds oder basischen Salzes benutzt wird.

Erkennung von Säuren.

Pisani (3) benutzt zur Erkennung kleiner Mengen

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 189; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 107. — (2) Jahresber. f. 1855, 788. — (3) Ann. min. [5] XIX, 477; Dingl. pol. J. CLXIII, 62; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 157; Rép. chim. appliquée IV, 24.

verschiedener Säuren eine 6-8 Centimeter lange Glasröhre, auf welche eine zu einer Spitze ausgezogene, in der Mitte mit einer Kugel versehene dünnere Röhre mittelst eines Korks aufgesetzt ist. Man erhitzt die zu prüfende Substanz in der Röhre mit etwas zweifach-schwefels. Kali. Die Kugel dient zur Aufnahme von etwas Kalkwasser (zur Erkennung der Kohlensäure), von Eisenvitriollösung (zur Erkennung der Salpetersäure), von Kalilauge (zur Erkennung des Cyan's in dem sich bildenden Cyankalium). Ein oxals. Salz liefert hierbei eine Trübung des Kalkwassers, während gleichzeitig das durch ein kleines Kaliröhrchen aus der Spitze austretende Gas entzündlich ist u. s. w.

Sauerstoff.

A. Stromeyer (1) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der zur Verbrennung organischer Substanzen nöthigen Sauerstoffmenge. Dasselbe beruht analog dem älteren Vorschlag von Prout, auf der Ermittelung des durch die Verbrennung gebildeten metallischen Kupfers. Zur Verbrennung empfiehlt Stromeyer durch Erhitzen von gefälltem kohlens. Kupferoxyd in einem Glaskolben bereitetes (oxydulfreies) Kupferoxyd. Dasselbe wird mit der Hälfte seines Gewichts kohlens. Natron und dann mit der organischen Substanz (auf 1 Th. der letzteren etwa 3-4 Th. Oxyd) gemengt, und ähnlich wie bei einer Elementaranalyse in einer Glasröhre erhitzt, welche mit einem fein ausgezogenen Röhrchen verbunden ist. Letzteres wird, wenn die ganze Röhre glüht, zugeschmolzen, nach dem Erkalten der Röhreninhalt mit einer freie Schwefelsäure enthaltenden Auflösung von schwefels. Eisenoxyd (welche etwa 8 pC. Eisenoxyd enthält und oxydul- wie salpetersäurefrei ist) zum Sieden erhitzt, bis alles Kupfer gelöst ist. Von der auf ein bestimmtes Volum verdünnten Lösung verwendet man abgemessene Antheile

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 247; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 99; Chem. Centr. 1861, 333; Rép. chim. pure III, 39.

Sauerstoff. zur volumetrischen Ermittelung des Eisenoxydulgehalts mittelst titrirten übermangans. Kalis. Da nach der Gleichung $Cu + Fe_2O_3 = CuO + 2 FeO$ 1 At. Kupfer 2 At. Eisenoxydul entsprechen, so ist die zur Oxydation des letzteren erforderliche Sauerstoffmenge gleich der vom Kupferoxyd an die organische Substanz abgegebenen. Um möglichst scharfe (bei den ausgeführten Bestimmungen meist um etwa 1/4 Atom Sauerstoff zu niedrige) Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, die Menge von übermangans. Kali zu ermitteln, welche eine Auflösung von Kupferoxyd und schwefels. Eisenoxyd (im zum Versuch verwendeten Verhältnifs) an und für sich verbraucht, bis die Röthung eintritt. Dieses Volum des übermangans. Kali's wird dann von dem bei der eigentlichen Analyse verbrauchten abgezogen.

T. Petersen (1) bestimmt, nach gemeinschaftlich mit Richter und Meyer ausgeführten Versuchen, den Sauerstoffgehalt der Oxyde des Stickstoffs in folgender Weise. Die (gewogene) Sauerstoffverbindung der Stickstoffs wird über erhitzte Kupferspäne geleitet, welche sich in einer mit trockener Kohlensäure erfüllten, mehrere Fufs langen Verbrennungsröhre befinden. Nach dem Erkalten des Rohrs in einem fortwährenden Kohlensäurestrom bringt man den Röhreninhalt sofort in ausgekochte Salzsäure, erhält im Sieden bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und bestimmt dann in der rasch abgegossenen und mit Salpetersäure oxydirten Lösung das Kupfer durch Fällung mit Kali oder auch mafsanalytisch. 2 Aeq. Kupferoxyd (2 CuO) entsprechen 1 Aeq. Sauerstoff. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn man das erkaltete Verbrennungsrohr mit einer Chlorcalciumröhre verbindet, die Kohlensäure durch Wasserstoff verdrängt und das Rohr sodann im Wasserstoffstrom erhitzt, wo sich der Sauerstoffgehalt aus der Menge des gebildeten Wassers ergiebt.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 79; im Ausz. Rép. chim. pure III, 477.

Wasser.

Nach dem Verfahren von Clark (1) zur Bestimmung der Härte des Wassers mittelst einer Lösung von Seife sind Tabellen erforderlich, weil der Verbrauch an Seifenlösung nicht in demselben Verhältnifs steigt, wie der Gehalt an gelösten Salzen der alkalischen Erden zunimmt. Pierce B. Wilson (2) hat gefunden, dafs die Tabellen entbehrlich werden, wenn man die Normalkalklösung oder das zu prüfende Wasser mit einer Lösung von kohlens. Natron versetzt, wodurch die Kalksalze sämmtlich in kohlens. Kalk verwandelt werden, welcher bis zu einer gewissen Verdünnung gelöst bleibt. Als Normalkalklösung benutzt Wilson eine Lösung von 1 Th. krystallisirtem schwefels. Kalk in 2543 Th. Wasser. Diese Lösung entspricht der Clark'schen von 16 Th. kohlens. Kalk in 70000 Th. Wasser. Die Seifenlösung erhält man durch Auflösen von 30 Grm. Natronölseife in 3 Liter Weingeist von 90° Tr. und Abfiltriren von etwa ausgeschiedenem kohlens. Natron. Beim Gebrauch verdünnt man 200 Grm. derselben zuerst mit 150 Grm. Wasser (um den Weingeist der Lösung auf 56° Tr. zu bringen), dann mit 130 Grm. Weingeist von 56° Tr. Die Lösung wird schliefslich so titrirt, dafs 32 CC. genau hinreichen, um in 100 CC. der Normalgypslösung von 16° Härte beim Schütteln einen fünf Minuten lang stehenbleibenden Schaum zu bilden. In einem 400 CC. fassenden Stöpselglas vermischt man zu diesem Zweck 100 CC. der Normalgypslösung mit 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von kohlens. Natron und läfst aus einer Quetschhahnbürette von der Seifenlösung zufliefsen, bis sich beim Schütteln ein leichter Schaum bildet. Man setzt nun die Seifenlösung tropfenweise zu unter jedesmaligem Schütteln, bis nach Zusatz des letzten Tropfens ein fünf Minuten lang stehenbleibender feinbla-

(1) Jahresber. f. 1850, 608. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 318; Dingl. pol. J. CLXIII, 370; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 106.

siger Schaum sich bildet, der, wenn er zusammengesunken ist, durch bloſses Schütteln, ohne Zusatz von Seifenlösung, wieder hervortritt. Zur Prüfung von Wasser auf seinen Härtegrad verfährt man mit 100 CC. desselben, nach Zusatz von 4 CC. kohlens. Natron, ebenso. Die Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung getheilt durch 2 giebt den entsprechenden Härtegrad. Wasser von mehr als 16° Härte giebt mit kohlens. Natron einen sichtbaren Niederschlag von kohlens. Kalk. Solche Wasser sind durch entsprechendes Verdünnen mit destillirtem Wasser zu prüfbaren zu machen. Magnesiasalze wirken auf Seifenlösung ganz wie Kalksalze. Die Angabe von Campbell (1), daſs Mischungen von Kalk- und Magnesiasalzen weniger Seifenlösung erfordern, als wenn man sie einzeln prüft, fand Wilson (wie auch schon Faiſst und Knauſs) nicht bestätigt.

Kohlenstoff. W. Knop (2) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs (in Ackererde, Vegetabilien u. s. w.), welches von dem von Brunner (3) angegebenen sich nur darin unterscheidet, daſs die bei der Oxydation der organischen Substanz mittelst zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure sich entwickelnde Kohlensäure vor ihrem Eintritt in den Kaliapparat in einem Caoutchoucbeutel aufgefangen wird und von diesem aus langsam durch ein Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat geleitet werden kann.

W. Weyl (4) empfiehlt, zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, das zu analysirende Eisenstück auf galvanischem Wege in Lösung zu bringen, wodurch das Zerkleinern des Eisens und ein Verlust an Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff vermieden wird. Das durch eine mit

(1) Jahresber. f. 1850, 610. — (2) Chem. Centr. 1861, 17; Arch. pharm. [2] CVIII, 191; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 83; Zeitschr. anal. Chem. I, 96. — (3) Jahresber. f. 1855, 778. — (4) Pogg. Ann. CXIV, 507; Dingl. pol. J. CLXIII, 120; J. pr. Chem. LXXXV, 307; Rép. chim. pure IV, 109.

Platinspitzen versehene Pincette, in welche der positive Poldraht endigt, gehaltene Eisenstück taucht nur so weit in verdünnte Salzsäure ein, dafs die Berührungsstellen zwischen Pincette und Eisen nicht von der Säure berührt werden. Regulirt man den durch ein Bunsen'sches Element erzeugten Strom durch Entfernung der Electroden in der Art, dafs sich nur Eisenchlorür bildet (und dafs sich in 24 Stunden etwa 8 Grm. Eisen lösen), so findet die Abscheidung der Kohle statt, ohne dafs das Eisen passiv wird und ohne dafs sich Kohlenwasserstoff erzeugt. Die ausgeschiedene stets noch eisenhaltige Kohle wird von dem ungelösten (und zurück zu wiegenden) Eisenstück getrennt, auf einem Asbestfilter gesammelt und nach dem Trocknen mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt.

Kohlensäure.

H. Kolbe (1) beschreibt das von Ihm angewendete Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure. Das kohlens. Salz wird in einem Kölbchen, dessen Trichterrohr mit der Spitze etwas aufgebogen oder durch Quecksilber abgesperrt ist, mit einer Säure zersetzt und die sich entwickelnde Kohlensäure, wie bei einer organischen Analyse, durch Chlorcalcium getrocknet und in einem gewogenen Kaliapparate, an den noch ein Röhrchen mit festem Kalihydrat befestigt ist, aufgefangen. Auch die Braunsteinanalyse mittelst Oxalsäure läfst sich mit Hülfe dieses Apparates genau ausführen.

Persoz (2) hat eine neue Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlens. Salzen mitgetheilt, welche auf der Austreibung der Kohlensäure durch schmelzendes zweifach-chroms. Kali beruht. In einem 50 bis 60 Cent. langen, in der Mitte schwach Uförmig gebogenen Glasrohr,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 129; Dingl. pol. J. CLXI, 373; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 434; Zeitschr. anal. Chem. I, 81; Rép. chim. pure IV, 106. — (2) Compt. rend. LIII, 239; Instit. 1861, 266; J. pharm. [3] XL, 287; Dingl. pol. J. LXI, 440; Zeitschr. anal. Chem. I, 83.

Kohlensäure. welches am hinteren Ende mit den die eindringende Luft (von CO_2 und HO) reinigenden Röhren versehen ist, bringt man 30 bis 60 Grm. unmittelbar vorher geschmolzenen zweifach-chroms. Kali's, nebst 1 bis 3 Grm. des zu untersuchenden kohlens. Salzes (1). Vor das Gemenge bringt man einen ausgeglühten losen Asbestpfropf, verbindet die Röhre mit einem Chlorcalciumrohr, dies mit einem Kaliapparat, welcher wiederum sich an ein U förmig gebogenes Chlorcalciumrohr anschliefst, das mit einem Aspirator in Verbindung steht. Man läfst nun das Wasser langsam aus dem Aspirator ausfliefsen und erhitzt die Schmelzröhre. Sobald das zweifach-chroms. Kali in Flufs kommt, beginnt die Entwickelung von Kohlensäure; ist die ganze Masse in ruhigem Flufs, so beendigt man die Operation, worauf die Gewichtszunahme des Kaliapparates die Menge der Kohlensäure, die des Chlorcalciumrohres die Wassermenge angiebt. Die Anwesenheit von alkalischen oder alkalisch-erdigen Sulfüren, von Oxysulfüren, von Kalk, von schwefligs. und unterschwefligs. Salzen ist ohne Nachtheil.

G. J. Mulder (2) hebt nochmals und ausführlich die Vortheile hervor, welche die Anwendung des Natronkalks statt der Kalilauge zur Absorption der bei Elementaranalysen entwickelten Kohlensäure in dem von Ihm schon früher (3) beschriebenen Apparat besitze.

Al. Müller (4) theilt mit, dafs nach Versuchen von Eisenstuck durch Papier filtrirtes Barytwasser einen geringeren Barytgehalt zeigt, als vorher, was auf die Bestimmung der Kohlensäure durch Absorption derselben mittelst Barytwasser von Einflufs sein mufs. Auch vermuthet Müller, dafs dieses Verhalten bei seinen Untersuchungen über das Sättigungsvermögen der Phosphor-

(1) Unlösliche kohlens. Salze müssen fein gepulvert mit dem chroms. Kali gemengt werden; kohlens. Alkalien legt man in Stückchen zwischen das Schmelzmittel. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 2. — (3) Jahresber. f. 1858, 588. — (4) J. pr. Chem. LXXXIII, 384.

säure (1) einen die Resultate trübenden Einflufs ausgeübt habe.

C. W. Elliot und F. H. Storer (2) beobachteten, dafs einem beträchtlichen Luftvolum die letzten Antheile von Kohlensäure nur äufserst schwierig zu entziehen sind. Sie verbrannten aus käuflichem Zink bereiteten Wasserstoff in einem Luftstrom, um zu ermitteln, ob die den Geruch des Gases bedingende Verunreinigung aus einer kohlenstoffhaltigen Substanz bestehe. Die hierzu verwendete atmosphärische Luft passirte hierbei, ehe sie in den Verbrennungsapparat kam, zwei Cylinder (welche mit Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücke enthielten) und dann noch drei Kaliapparate. Die austretende, 156 Liter betragende Luft liefs Kalkwasser anfangs ganz klar, aber stets bildete sich nach 24 Stunden ein Absatz von krystallinischem kohlens. Kalk, gleichgültig, ob die Luft zur Verbrennung des Wasserstoffs gedient hatte, oder nicht.

Phosphor.

Blondlot (3) hat Versuche angestellt über die Anwendbarkeit des von Dusart (4) empfohlenen Verfahrens zur Erkennung des Phosphors in gerichtlichen Fällen durch die Färbung der Flamme. Er hebt bei der grofsen Empfindlichkeit der Reaction folgende Umstände als beachtenswerth hervor. Dic Färbung der Flamme darf nicht im Sonnenlicht beobachtet werden, sofern eine im zerstreuten Lichte in einem halbdunkeln oder künstlich erleuchteten Raum schön grün gefärbte Flamme diese Farbe vollkommen im Sonnenlicht verliert. Da fast alles käufliche Zink Spuren von Phosphor enthält, welche hinreichen, um die Flamme im Dunkeln grün zu färben, so darf nur destillirtes reines

(1) Jahresber. f. 1860, 71. — (2) Chem. News III, 178; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 572; Rép. chim. pure III, 230; Rép. chim. appliquée III, 205. — (3) Compt. rend. LII, 1197; J. pharm. [3] XL, 125; Dingl. pol. J. CLXIII, 200; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 214; Rép. chim. appliquée III, 399; Zeitschr. anal. Chem. I, 129. — (4) Jahresber. f. 1856, 724.

Zink angewendet werden. Dieses reine Zink liefert nur einen schwachen Gasstrom, weshalb Blondlot ein gröfseres Volum des Gases vor dem Anzünden in einem Apparat sich ansammeln läfst, der im Wesentlichen die Einrichtung der Döbereiner'schen Zündmaschine hat. Läfst man das Gas durch eine abgekühlte Spitze von Platin ausströmen (um die gelbe Färbung der Flamme durch den Natrongehalt des Glases zu vermeiden), so zeigt sich bei einem Phosphorgehalt im Inneren der Flamme ein kleiner grüner Kegel. Organische Materien (Alkohol, Aether, ätherische Oele, lösliche thierische Stoffe) verhindern mehr oder weniger die Grünfärbung der Flamme. Blondlot leitet in solchen Fällen das Gas durch eine verdünnte Lösung von salpeters. Silber und bringt dann den gebildeten bräunlichen Niederschlag in einen anderen Wasserstoffentwickelungsapparat. Man erkennt den Phosphor nach diesem Verfahren selbst dann, wenn er sich allmälig oxydirt hat und sich in dem Apparate von Mitscherlich kein Leuchten zeigt. Harn verhindert zwar die Grünfärbung der Flamme durch Phosphor nicht; nach Blondlot's Versuchen trat aber bei Menschen oder Thieren, welche Phosphor in Oel gelöst oder nicht zu starke Dosen von unterphosphorigs. Salz nahmen, kein durch Flammenfärbung nachweisbarer Phosphor im Harn auf.

Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in thonerdehaltigen Lösungen von Ackererden und Aschen versetzt Al. Müller (1) die salzs. (kieselsäure- und schwefelsäurefreie) Lösung mit essigs. Alkali und wenn nöthig mit essigs. Eisenoxyd. Nach dem Aufkochen ermittelt Er in dem heifs abfiltrirten, nebst der Phosphorsäure und allem Eisen auch einen Theil der Thonerde enthaltenden Niederschlag das Eisen auf volumetrischem Wege und die Phosphorsäure mit molybdäns. Ammoniak, wo sich die Thonerde aus dem Verlust ergiebt.

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 55.

Phosphorsäure.

M. Lyte (1) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure als „Modification eines alten Verfahrens", die (keine durch Bleisalze fällbaren organischen Säuren enthaltende) Lösung mittelst Schwefelwasserstoff zu behandeln und, nach Entfernung des letzteren durch Erwärmen, die mit essigs. Natron versetzte Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd auszufällen. Der nach einstündigem Digeriren ausgewaschene Niederschlag, welcher neben phosphors. Bleioxyd auch schwefels. Bleioxyd oder Chlorblei enthält, wird mit Schwefelammonium zerlegt und im Filtrat die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

H. McCurdy findet, wie Brush und Johnson mittheilen (2), daſs das von Chancel (3) angegebene Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure (als phosphors. Wismuthoxyd) bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd und Uranoxyd nicht anwendbar ist, sofern die salpeters. Salze dieser Oxyde, wenn sie im Ueberschuſs vorhanden sind, die Fällung von phosphors. Wismuthoxyd verhindern und sofern bei überschüssiger Phosphorsäure auch die genannten Oxyde in Verbindung mit Phosphorsäure gefällt werden. Den aus der Anwesenheit von Eisenoxyd entspringenden Fehler vermeidet Chancel (4) durch Reduction des Eisenoxyds mittelst Schwefelwasserstoff.

C. Boedeker (5) empfiehlt, wie früher schon Leconte (6), zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure (und auch der Arsensäure) die Anwendung einer Lösung von salpeters. Uranoxyd, welche im Liter 20,2817 Grm. Uranoxyd enthält (1 CC. = 0,005 Grm. PO_5). Die Lösung des salpeters. Uranoxyds ist haltbarer, als das von Knop und Arendt angewendete essigs. Uranoxyd-Ammoniak. Zur Bestimmung der Phosphorsäure, im Harn z. B.,

(1) Chem. News III, 131; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 198. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXI, 281. — (3) Jahresber. f. 1860, 622. — (4) Jahresber. f. 1860, 623. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 195; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 397. — (6) Jahresber. f. 1849, 572; f. 1853, 642.

versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Ammoniak, dann mit Essigsäure bis zur entschieden sauren Reaction und läßt dann die Uranlösung zufließen, bis ein auf Porcellan getupfter Tropfen der gut umgerührten Mischung dicht neben einen Tropfen Blutlaugensalz gebracht beim Contact eine deutlich rothbräunliche Grenzlinie zeigt. Um den durch Verdünnung der Lösung veranlaßten Fehler zu beseitigen, ermittelte Boedeker die zur Reaction erforderliche Menge Uranlösung für ein Vol. Wasser, Essigsäure und Ammoniak, welches dem der untersuchten phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit gleich ist. Dieselbe wird von der im Ganzen bei der Titrirung verbrauchten Menge abgezogen. — In ganz gleicher Weise verfährt man zur volumetrischen Bestimmung der Arsensäure. 1 CC. der obigen Uranlösung entspricht 5,28 Milligrm. Arsen.

F. Pisani (1) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure und des Urans, welches im Wesentlichen übereinstimmt mit dem schon früher von Leconte (2), dann von Knop und Arendt (3) angegebenen. Nach Pisani ist der in einer Lösung von essigs. Uranoxyd durch phosphors. Natron entstehende und nach dem Erwärmen mit salmiakhaltigem Wasser leicht auszuwaschende Niederschlag nach der Formel $2\,Ur_2O_3, PO_5$ zusammengesetzt. Bei Gegenwart von Eisen- oder Thonerdesalzen ist das Verfahren nicht anwendbar.

Schwefel.

J. Pelouze (4) hat ein Verfahren zur rascheren Bestimmung des Schwefels in solchen Schwefelmetallen beschrieben, welche (wie Schwefelkies, Buntkupfererz) mehr

(1) Compt. rend. LII, 72; im Ausz. Rép. chim. pure III, 689; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 128; Chem. Centr. 1861, 221; Chem. News III, 211. — (2) Jahresber. f. 1849, 572; f. 1853, 642. — (3) Jahresber. f. 1856, 728. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXIII, 415; Compt. rend. LIII, 685; Instit. 1861, 357; Dingl. pol. J. CLXII, 366; J. pr. Chem. LXXXVII, 249; Zeitschr. anal. Chem. I, 249; Rép. chim. appliquée III, 443; Chem. News V, 45.

und mehr zur Fabrikation der Schwefelsäure und (wenn kupferhaltig) auch zur Gewinnung von Kupfer verwendet werden. Man vermischt 1 Grm. des sehr fein zerriebenen Schwefelmetalls in einem Porcellanmörser mit 5 Grm. trockenem kohlens. Natron, 7 Grm. chlors. Kali und 5 Grm. verknistertem Chlornatrium und erhitzt das Gemenge 8 bis 10 Minuten zum dunkeln Rothglühen. Die Masse wird dann mit heifsem Wasser erschöpft und das gesammte Filtrat mit titrirter Schwefelsäure neutralisirt, von welcher Säure man also weifs, wie viel zur Sättigung von 5 Grm. kohlens. Natron erforderlich ist. Da beim Glühen des Schwefelmetalls mit dem chlors. Kali der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird und die gebildete Säure an das Natron tritt, so berechnet sich der Schwefelgehalt des Minerals aus der Differenz des Schwefelsäureverbrauchs. Er ist äquivalent der gebildeten Schwefelsäure. Der ausgewaschene Glührückstand mufs in Salzsäure ohne Absatz von Schwefelflocken löslich sein. Die in 30 bis 40 Minuten beendete Operation liefert nach den Versuchen von Pelouze den Schwefelgehalt mit einem höchstens $1^1/_2$ pC. betragenden Fehler.

Schweflige Säure.

Zur Nachweisung von schwefliger Säure in Gasgemengen empfiehlt H. Schiff (1) die Anwendung eines mit wässerigem salpeters. Quecksilberoxydul befeuchteten Streifens Filtrirpapier, welcher sich durch Ausfällung von metallischem Quecksilber grau färbe.

Eine Lösung von Nitroprussidnatrium färbt sich mit schwefligsaurem Natron schwach rosenroth, deutlicher bei Gegenwart von überschüssigem Zinkvitriol oder von etwas gelbem Blutlaugensalz. C. Boedeker (2) gründet hierauf das nachstehende Verfahren zur Entdeckung der schwefligen Säure. Die in Wasser lösliche Substanz wird,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 91; Dingl. pol. J. CLX, 317; im Ausz. Rép. chim. pure III, 476. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 193; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 515; Chem. Centr. 1861, 413.

Schweflige Säure.

wenn sie nicht neutral ist, mit Essigsäure oder mit zweifach-kohlens. Natron neutralisirt und die Flüssigkeit, welche wohl überschüssiges zweifach-kohlens. Natron aber kein ätzendes oder einfach kohlens. Kali enthalten darf, einer Mischung von viel Zinkvitriollösung mit sehr wenig Nitroprussidnatrium zugefügt. Ist die Menge der schwefligen Säure nicht sehr unbedeutend, so tritt jetzt schon eine rosenrothe oder dunkelrothe Färbung ein; bei sehr wenig schwefliger Säure färbt sich die Lösung erst auf Zusatz von etwas Blutlaugensalz mehr oder weniger intensiv roth, bei gröfseren Mengen schwefliger Säure bildet sich selbst ein purpurrother Niederschlag. Unterschwefelsäure wie unterschwefligs. Salze sind hierbei ohne Wirkung.

H. Reinsch (1) empfiehlt das metallische Kupfer als empfindliches Reagens auf schweflige Säure. Blanker Kupferdraht, mit Salzsäure erhitzt, welche nur eine Spur schwefliger Säure enthält, wird sogleich matt, dann grau oder braun, bei mehr schwefliger Säure tief braunschwarz. Der Beschlag unterscheidet sich von dem durch Arsenik unter gleichen Umständen entstandenen, dafs er nicht fest haftet, beim Reiben die Finger schwärzt und beim Schütteln mit Ammoniak sich nicht in Blättchen ablöst. Das durch schweflige Säure geschwärzte Kupfer verliert seine Farbe beim Erhitzen in einer Röhre nicht und löst sich auch nicht unter Wasserstoffentwickelung beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salzsäure. Bei Abwesenheit von Salzsäure wirkt die schweflige Säure auf Kupfer nicht ein. — Fresenius (2) bemerkt, dafs die besprochene Reaction zwar empfindlich sei, aber bei Weitem nicht die Empfindlichkeit erreiche, welche z. B. Jod in Verbindung mit Stärkekleister biete.

(1) N. Jahrb. Pharm. XVI, 277; Dingl. pol. J. CLXIII, 286; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 220; Chem. Centr. 1862, 72. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 221.

Selen.

Einer ausführlichen Abhandlung von H. Rose (1) über die quantitative Bestimmung des Selens entnehmen wir nachstehende Angaben. Das beste Fällungsmittel für Selen in einer Lösung von seleniger Säure ist schweflige Säure; wenn die Reduction eintreten soll, mufs Salzsäure zugegen sein. Durch phosphorige Säure wird das Selen ebenfalls aber weit langsamer reducirt. Das schon von Oppenheim (2) angewendete Verfahren, das Selen durch Schmelzen mit Cyankalium und Zersetzung des Selencyankaliums mit Salzsäure zu bestimmen, giebt nach Rose's Versuchen genaue Resultate, wenn das Schmelzen mit 7-8 Th. Cyankalium (bei den Säuren des Selens nach vorherigem Sättigen mit kohlens. Alkali) in einem Kolben oder Porcellantiegel im Wasserstoffstrom vorgenommen wird. Die nicht zu stark verdünnte farblose Lösung der braunen Schmelze wird (zur Ueberführung von etwa vorhandenem Selenkalium in Selencyankalium) einige Zeit zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt und wieder erwärmt, wo nach 12 bis 24 Stunden alles Selen ausgefällt ist. Es wird bei 100° getrocknet und gewogen. Auch durch Erhitzen mit einer Lösung von Cyankalium läfst sich fein zertheiltes Selen (nicht aber die Säuren des Selens) leicht in Selencyankalium überführen. Schmilzt man ein selens.- oder selenigs. Salz mit einem Ueberschufs von kohlens. Natronkali und Chlornatrium im Porcellantiegel im Wasserstoffstrom, so wird zwar aus der Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser durch einen Luftstrom nach und nach alles Selen des Selenalkalimetalls gefällt, aber die Resultate fallen nicht genau aus, theils weil der Porcellantiegel angegriffen wird, theils wegen unvollkommener Reduction. Durch Schwefelwasserstoff wird die selenige Säure aus ihren Lösungen vollkommen gefällt.

(1) Pogg. Ann. CXIII, 472, 621; im Ausz. Zeitschr. f. anal. Chem. I, 73, 76, 80; Rép. chim. pure IV, 107. — (2) Jahresber. f. 1857, 215.

Selen. Der gelbliche, nach dem Trocknen röthliche Niederschlag wird bei 100° getrocknet und gewogen. Er ist ein Gemenge von 1 At. Selen und 2 At. Schwefel und löst sich nicht in Ammoniak; ist dem Schwefelselen Schwefelarsen beigemengt, so bleibt beim Behandeln mit Ammoniak der gröfsere Theil des Selens als schwefelfreies schwärzliches Pulver ungelöst. Einem Gemenge von Schwefelselen und Schwefeltellur entzieht Ammoniak nur wenig von der letzteren Schwefelverbindung. Enthält das Schwefelselen mehr Schwefel, als obigem Verhältnifs entspricht, so löst man das Gemenge in rauchender Salpetersäure oder in Salzsäure und chlors. Kali oder in Kalilauge unter Einleiten von Chlor und fällt aus der mit Salzsäure erhitzten Lösung das Selen durch schweflige Säure. In wässeriger oder saurer Lösung kann die selenige Säure auch durch blofses Verdampfen und Trocknen des Rückstandes bei 100° bestimmt werden. Verdampft man selenige Säure mit Salpetersäure und überschüssigem Bleioxyd, so entwickelt der Rückstand beim Glühen stets selenige Säure. Die Bestimmung der Selensäure als selens. Baryt ist nicht anwendbar, sofern der selens. Baryt namentlich in verdünnten Säuren nicht so unlöslich ist als der schwefelsaure und weil er in noch höherem Grade als dieser die Eigenschaft besitzt, Salze mit niederzureifsen, welche ihm durch Waschen mit heifsem Wasser nicht zu entziehen sind. Man ist deshalb genöthigt, die Selensäure durch Behandlung mit Salzsäure in selenige Säure zu verwandeln und letztere mit schwefliger Säure zu reduciren. Unlösliche selens. Salze, wie selens. Baryt, welche durch Kochen mit Salzsäure nur sehr langsam zu seleniger Säure reducirt werden, zersetzt man vorher durch Digestion mit einer Lösung von kohlens. Alkali. Ist dem selens. Baryt jedoch schwefels. Baryt beigemengt, so erfolgt die Zersetzung des ersteren durch Behandlung mit kohlens. Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig. Es ist deshalb nicht möglich, auf diesem Wege schwefels. Baryt vom selens. Baryt

Selen.

zu trennen. Die Scheidung des Selens von Tellur nach dem von Oppenheim neuerdings (1) angegebenen Verfahren giebt nach Rose zwar die richtige Menge des Selens, aber nicht die des Tellurs, sofern dieses in Cyankalium etwas löslich ist (vgl. S. 831). Die Bestimmung wird genau, wenn man die Verbindung (welche Selen und Tellur auch als Säuren enthalten kann) mit 10 Th. Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse im Wasserstoffstrom schmilzt und dann durch die Lösung einen Luftstrom leitet. Aus dem erwärmten Filtrat fällt man das Selen durch Salzsäure. Auch die Trennung des Selens vom Schwefel (oder von Tellur und Schwefel) geschieht am zweckmäfsigsten mittelst Cyankalium. Einem fein gepulverten Gemenge von Selen und Schwefel entzieht eine Lösung von Cyankalium in der Wärme vorzugsweise nur das Selen; der ungelöst bleibende Schwefel wird für sich abfiltrirt, aus dem Filtrat durch Salzsäure das Selen gefällt und der Rest des Schwefels, nach der Oxydation mittelst Chlor, in alkalischer Lösung als schwefels. Baryt bestimmt. Oder man schmilzt die Verbindung (welche in diesem Fall auch Selen und Schwefel im oxydirten Zustand enthalten kann) mit Cyankalium im Wasserstoffstrom, erhitzt die wässerige Lösung der Masse zum Sieden und fällt das Selen aus der erkalteten Flüssigkeit durch Salzsäure. Nach mehrtägigem Stehen wird es abfiltrirt und im Filtrat der Schwefel wie oben bestimmt. Will man die Abscheidung des Selens durch Erwärmen beschleunigen, so mufs die sich hierbei entwickelnde Schwefelblausäure in Kalilauge aufgefangen werden. Die Trennung des Selens vom Schwefel durch Schmelzen mit kohlens. Alkali im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Chloralkalimetall giebt weniger genaue Resultate. Dasselbe gilt in erhöhtem Mafse für die älteren Methoden, die Selen-Schwefelverbindung mit

(1) Jahresber. f. 1860, 624.

Salzsäure und chlors. Kali oder durch Schmelzen mit Salpeter zu oxydiren, die Lösung durch Chlorbaryum auszufällen, das gewogene Gemenge von selen- und schwefels. Baryt in Wasserstoff zu glühen und das Selenbaryum mit Salzsäure auszuziehen. Zur Prüfung von Schwefel auf einen Selengehalt erhitzt man denselben fein gepulvert mit Cyankaliumlösung zum Sieden; bei Anwesenheit von Selen entsteht beim Uebersättigen mit Salzsäure eine röthliche Trübung. — Vermischt man eine Lösung von seleniger Säure mit Schwefelammonium, so fällt zuerst rothes Selen nieder, welches im Ueberschufs des Schwefelammoniums löslich ist. Die Lösung trübt sich weder beim Kochen noch beim Verdünnen mit Wasser. Gleichwohl gelingt die Trennung des Selens von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium unlöslich sind, nicht auf diesem Wege, wie schon Wohlwill (1) fand. Auch durch Schmelzen mit kohlens. Natron und Schwefel wird kein besseres Resultat erzielt. Am zweckmäfsigsten untersucht man die Verbindungen des Selens mit Metallen durch Erhitzen im Chlorstrom, wo Chlorselen abdestillirt. Die meisten Selenmetalle werden hierbei leichter zersetzt, als Schwefel-, Arsen- oder Antimonmetalle. Aus selenigs. Salzen, deren Basen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, kann das Selen als Schwefelselen oder, je nach der Natur der Base, auch durch schweflige Säure abgeschieden werden. In Verbindung mit Alkalien und alkalischen Erden bestimmt man die Säuren des Selens durch Erhitzen mit 5 Th. Salmiak im Porcellantiegel, wo nur Chlormetall zurückbleibt.

Tellur. Nach H. Rose (2) ist die schweflige Säure das beste Fällungsmittel des Tellurs aus den nicht zu wenig Salzsäure enthaltenden Lösungen der tellurigen Säure. Mit

(1) Jahresber. f. 1860, 87. — (2) Pogg. Ann. CXII, 307; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 282; Rép. chim. pure III, 385; Chem. News IV, 269.

Tellur.

phosphoriger Säure findet die Reduction ebenfalls aber weit langsamer statt. Tellurige Säure und Tellursäure werden zwar, wie schon Oppenheim (1) zeigte, durch Schmelzen mit Cyankalium unter Bildung von Tellurkalium reducirt, dessen rothe Lösung rasch Tellur abscheidet; einen bedeutenderen Verlust an Tellur hierbei vermeidet man indessen nur dann, wenn man das Schmelzen mit 10 bis 12 Th. Cyankalium in einem langhalsigen Kolben und in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgas vornimmt. In die verdünnte Lösung des Tellurkaliums leitet man dann einen Luftstrom, wo nach einigen Stunden das bei 100° zu trocknende Tellur fast vollständig gefällt ist. Den Rest des Tellurs kann man nach dem Ansäuern durch Salzsäure mittelst schwefliger Säure abscheiden. Beim Kochen mit einer Lösung von Cyankalium bildet sich etwas Tellurcyankalium, aus welchem wohl durch Salzsäure aber nicht durch Luftzutritt Tellur gefällt wird. Schmilzt man die Sauerstoffverbindungen des Tellurs mit kohlens. Natronkali unter Zusatz von Chlornatrium in einem Porcellantiegel unter Zuleiten von Wasserstoff und verfährt dann wie oben, so beträgt der Verlust an Tellur einige Procente. Aus salzs.- oder salpeters. Lösung läſst sich die tellurige Säure mittelst Schwefelwasserstoff vollkommen als Schwefeltellur abscheiden, dessen Gewicht nach dem Trocknen bei 100° bestimmt wird. Ist dasselbe nicht ganz rein, so löst man es in wenig Wasser unter langsamem Zuleiten von Chlor und fällt nach der Entfernung des Chlorüberschusses und Behandlung mit Salzsäure das Tellur durch schweflige Säure. In salpeters. Lösung kann die tellurige Säure auch durch bloſses Verdampfen und Erhitzen des Rückstandes auf etwa 200 bis 270° bestimmt werden; bei Anwesenheit von Schwefelsäure schmilzt man die tellurige Säure kurze Zeit. Von den Metallen, deren Schwefelver-

(1) Jahresber. f. 1857, 215.

bindungen in Schwefelammonium unlöslich sind, läfst sich das Tellur nicht durch dieses Reagens oder durch Schmelzen mit Schwefel und kohlens. Natron trennen, sofern sich niemals alles Tellur löst. Man mufs letzteres entweder mittelst schwefliger Säure ausfällen, oder durch Erhitzen mit Chlor als Chlortellur verflüchtigen. Vom Schwefel trennt man das Tellur durch Schmelzen mit Cyankalium im Wasserstoffstrom, am besten in einem langhalsigen Kolben. Aus der Lösung fällt man das Tellur, wie oben, durch atmosphärische Luft. Den Schwefel bestimmt man als schwefels. Baryt, nachdem man in die erhitzte alkalische Lösung Chlor geleitet hat. Will man nur das Gewicht des Tellurs erfahren, so oxydirt man das Gemenge durch chlors. Kali und Salzsäure, verdampft mit Salzsäure und fällt das Tellur mit schwefliger Säure.

Jod; Brom; Chlor.

Kekulé (1) bestimmt in leichter zersetzbaren jod-, brom- oder chlorhaltigen Verbindungen, wie namentlich in den Substitutionsproducten von Säuren, das Haloïd in der Art, dafs Er die zu analysirende Substanz durch mehrstündiges Zusammenstellen mit Wasser und Natriumamalgam zersetzt und dann die mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit mit Silberlösung fällt.

Zur Nachweisung des Brom's empfiehlt Fresenius (2) die Anwendung des Chloroforms und namentlich des Schwefelkohlenstoffs, statt des Aethers. Die Lösung des durch nicht überschüssiges Chlorwasser abgeschiedenen Broms in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ist rothgelb, bei sehr geringen Brommengen blafsgelb. Mit einer Lösung, welche $^1/_{20000}$ Brom als Bromkalium enthält, färbt sich Aether nach Zusatz von etwas Chlorwasser nicht, Chloroform und Schwefelkohlenstoff werden hellgelb; bei $^1/_{30000}$ Brom färbt sich nur noch Schwefelkohlenstoff deutlich gelb.

(1) In der S. 371 angef. Abhandl. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 46; J. pharm. [3] XLI, 250.

Bei Anwesenheit eines Jodmetalls scheidet man das Jod entweder zuerst ab, was nach Freimachen des Jods durch Untersalpetersäure mittelst Schwefelkohlenstoff geschehen kann, bevor man auf Brom prüft, oder man schüttelt mit einem grofsen Tropfen Schwefelkohlenstoff und fügt sehr vorsichtig verdünntes Chlorwasser tropfenweise und unter Umschütteln zu. Man beobachtet zunächst die Jodreaction und, wenn diese verschwunden ist, die Bromreaction.

L. Carius (1) theilt bezüglich der von Ihm (2) zur Bestimmung des Chlors, Broms oder Jods beschriebenen Methode nachträglich mit, dafs nach seinen Erfahrungen bei der Oxydation Jod haltender organischer Verbindungen mittelst Salpetersäure niemals Jodsäure entstehe, wenn, wie diefs der Fall ist, hierbei salpetrige Säure zugleich auftritt. Er empfiehlt jetzt, die Substanz mit Salpetersäure und einem geringen Ueberschufs von salpeters. Silber in einem zugeschmolzenen Rohr zu erhitzen. Die Zersetzung erfolgt dann sehr leicht, unter Abscheidung des Haloïds als Chlor-, Brom- oder Jodsilber. Bei organischen Verbindungen, welche sich schwieriger zersetzen (wie z. B. die den aromatischen Reihen angehörenden Körper), wird die Oxydation durch einen Zusatz von zweifach-chroms. Kali erleichtert. Zur Entfernung des gebildeten chroms. Silbers erhitzt man die saure, stark verdünnte Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des Chlorsilbers. Der Niederschlag wird stets sammt den Glasstücken gewogen und letztere in Abzug gebracht. Die Löslichkeit des Chlorsilbers wird durch einen Ueberschufs von salpeters. Silber nicht merklich erhöht, wohl aber durch die überschüssige freie Salpetersäure, wefshalb diese stets durch kohlens. Natron zu neutralisiren ist.

Unterchlorsäure.

H. L. Cohn (3) überzeugte sich durch genaue Ver-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 635; N. Jahrb. Pharm. XVI, 288. — (2) Jahresber. f. 1860, 668. — (3) J. pr. Chem. LXXXIII, 58; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 65.

Unterchlorsäure.

suche, dafs die Zusammensetzung der Unterchlorsäure (1) auf volumetrischem Wege mittelst Jod und schwefliger Säure nicht ermittelt werden kann, sofern stets ein Theil des Gases, selbst im Dunkeln, in Chlorsäure und chlorige Säure zerfällt. Da die Chlorsäure keine äquivalente Menge Jod ausscheidet, so wird der Sauerstoffgehalt durch Titrirung zu niedrig gefunden. Auch zur Analyse des mittelst Salzsäure aus chlors. Kali entwickelten Gases (nach Millon $Cl_3O_{13} = 2ClO_5 + ClO_3$) eignet sich aus demselben Grund die volumetrische Bestimmung mittest Jod nicht. Auf dem von Calvert und Davies (2) befolgten Wege (Einleiten von schwefliger Säure und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure und Salzsäure) läfst sich dagegen ebensowohl die Analyse der Unterchlorsäure wie die anderer verwandter Chlorverbindungen ausführen.

(1) H. L. Cohn stellt die verdichtete Unterchlorsäure in folgender Weise dar. In einen kleinen aus einer Verbrennungsröhre geblasenen Ballon (auf welchen eine aufgeschliffene, durch Caoutschouc zu befestigende Gasleitungsröhre pafst) bringt man 40 Grm. concentrirte Schwefelsäure, erkältet diese mit einer Frostmischung und trägt nun 10 Grm. gepulvertes chlors. Kali allmälig unter Umrühren mit einem Glasstabe ein. Nach aufgesetzter Röhre erwärmt man langsam im Wasserbad. Da schon das diffuse Tageslicht die Explosion des Gases veranlassen kann, so ist es zweckmäfsig, den Versuch bei Nacht vorzunehmen. Das in der Kälte condensirte Gas ist (bei Gaslicht) ein rothbraunes Liquidum, welches in Wasser untersinkt und beim Schütteln unter lebhafter Gasentwickelung mit orangegelber Farbe sich löst. Selbst im Dunkeln kann eine Explosion der condensirten Verbindung eintreten. Von der Lösung der Unterchlorsäure in Wasser zersetzt sich selbst im Dunkeln ein kleiner Theil in Chlorsäure und chlorige Säure. Kocht man dieselbe im Dunkeln bis alles Gas entfernt ist und verdampft man die mit einem Tropfen Barytwasser übersättigte Flüssigkeit, so bleibt ein Rückstand, der sich wie chlors. Baryt verhält. Nach dem von Calvert und Davies angegebenen Verfahren zur Darstellung der Unterchlorsäure (Erhitzen von 1 Aeq. chlors. Kali und 9 Aeq. krystallisirter Oxalsäure im Wasserbade) geht die Gasentwickelung sehr ruhig und ohne Explosion vor sich, nur erfordert es wegen der beigemengten Kohlensäure längere Zeit, bis Wasser damit gesättigt ist. — (2) Jahresber. f. 1858, 101.

Stickstoff.

W. Knop (1) hat Mittheilung gemacht über eine Verbesserung an dem von Ihm construirten Azotometer (vgl. Jahresber. f. 1860, 631).

J. Walker (2) hat auf die Einwürfe, welche C. Lea (3) gegen die von Ihm vorgeschlagene Methode der Stickstoffbestimmung erhoben, entgegnet und gezeigt, dafs jene Methode für technische Untersuchungen, bei welchen Annäherungswerthe genügen, brauchbar ist.

Salpetrige Säure.

Bezüglich der Mittheilungen von Schönbein (4) über die empfindlichsten Reagentien auf salpetrige Säure und salpetrigs. Salze vgl. S. 154 f.

Salpetersäure.

F. Mohr (5) bestimmt für technische Zwecke die Salpetersäure volumetrisch in nachstehender Weise: Eine Eisenvitriollösung, welche im Liter 200 Grm. reines Salz und 100 CC. concentrirte Schwefelsäure enthält, wird auf reinen Kalisalpeter in der Art titrirt, dafs man 1 Grm. des letzteren in einer Porcellanschale in 100 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 9 Vol. Wasser) unter Zusatz von 5 bis 10 CC. der Eisenlösung auflöst und auf 70 bis 80° erwärmt. Wenn die anfangs braune Farbe der Flüssigkeit lichtgelb wird, fügt man unter Umrühren von Neuem Eisenlösung zu, bis die rein gelbe Farbe der Flüssigkeit als Endpunkt der Reaction bleibend bräunlich wird. Bei der Anwendung verfährt man in derselben Weise. (Vgl. S. 838.)

Fr. Schulze (6) gründet auf die Beobachtung, dafs Salpetersäure in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Zink, besser Aluminium oder Natriumamalgam, sehr leicht

(1) Chem. Centr. 1861, 591. — (2) Chem. News IV, 238; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 254. — (3) Jahresber. f. 1860, 631. — (4) Vgl. auch Zeitschr. anal. Chem. I, 13. — (5) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 182; Dingl. pol. J. CLX, 219. — (6) Chem. Centr. 1861, 657, 833; Dingl. pol. J. CLXII, 46, 287; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 87; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 212; Rép. chim. appliquée IV, 104; J. pharm [3] XLI, 178.

Salpetersäure.

in Ammoniak übergeht, ein Verfahren zur Nachweisung und auch zur Bestimmung von Salpetersäure. Zur qualitativen Erkennung erhitzt man die zu prüfende Substanz (Pflanzensäfte, Auszüge von Dünger oder Ackererde) zuerst mit Kalilauge zum Sieden, bis zum Verjagen von allem etwa vorhandenem Ammoniak, was man daran erkennt, wenn ein mit frisch bereiteter Hämatoxylinlösung getränkter Papierstreif in den Dampf eingeführt farblos bleibt. Fügt man jetzt Zinkpulver zu und erwärmt, so zeigt der Papierstreif sogleich die characteristische Färbung durch Ammoniak, wenn auch nur Spuren von Salpetersäure vorhanden sind. Zur quantitativen Probe wendet man zweckmäfsig Zinkpulver an, welches durch Schütteln mit sehr verdünntem Platinchlorid (auf 2 Grm. Zink 1 Tropfen Platinlösung) platinirt ist. Auf 0,1 bis 0,3 Grm. zu bestimmender Salpetersäure sind 15 Grm. Zinkpulver und 20 Grm. Kalilauge von 1,3 spec. Gew. erforderlich. Man läfst das Zink mit der alkalischen Flüssigkeit zuerst einige Stunden kalt in Berührung und destillirt dann das Ammoniak in einem Kolben mit guter Kühlvorrichtung und mit der Vorsicht, dafs nichts überspritzt (Schulze wendet hierzu einen besonders construirten Apparat an) in vorgeschlagene Salzsäure ab. Bei mehr als 0,2 Grm. Salpetersäure soll das Verfahren weniger genaue Resultate geben, als bei geringeren Mengen.

Persoz (1) empfiehlt zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter die Anwendung des zweifach-chroms. Kali's, welches beim Schmelzen die Salpetersäure austreibt, ohne die Chlormetalle zu zersetzen. Man bringt in einen grofsen Platintiegel 2 bis 5 Grm. geschmolzenen Salpeter, fügt etwa das doppelte Gewicht an geschmolzenem und gepulvertem chroms. Kali hinzu, setzt einen tiefen schalenförmigen

(1) Rép. chim. appliquée III, 253; J. pharm. [3] XL, 116; Dingl. pol. J. CLXI, 284; Chem. News IV, 57; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 85; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 218.

Salpetersäure.

Deckel auf den Tiegel, wägt das Ganze und erhitzt vorsichtig. Wenn das Entweichen salpetrigs. Dämpfe nachläfst, erhitzt man Tiegel wie Deckel zum Dunkelrothglühen, läfst erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust entspricht der im Salpeter enthaltenen Salpetersäure.

F. Reich (1) führt die Salpeterprobe in der Art aus, dafs Er den zur Wasserbestimmung in möglichst niedriger Temperatur geschmolzenen Salpeter pulvert und mit dem 4-6fachen Gewicht Quarzpulver gemengt zum dunklen Rothglühen erhitzt. Der Gewichtsverlust giebt den Gehalt des Salpeters an Salpetersäure. Schwefels. Salze oder Chlormetalle werden bei der angegebenen Hitze nicht zersetzt. — Bezüglich der von Bolley (2), auf Grund controlirender Untersuchungen von Piccard und Caron, erhobenen Bedenken gegen die von Anthon (3) vorgeschlagene Methode der Salpeterprobe verweisen wir auf die Abhandlung.

Fresenius (4) hat verschiedene in den letzten Jahren zur Bestimmung der Salpetersäure vorgeschlagene Methoden bezüglich ihrer Genauigkeit einer Prüfung unterworfen. Er überzeugte sich zuvörderst mit Rücksicht auf die Verfahrungsweisen, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen, dafs das hierbei entwickelte Gas reines Stickoxydgas ist, gleichgültig, ob die Lösungen concentrirt oder verdünnt, stark oder schwach angesäuert sind. Es ist demnach dem Verfahren von Pelouze mit der von Fresenius (5) angegebenen Modification kein weiterer Vorwurf zu machen, als der, dafs eine grofse Menge überschüssigen Eisenoxyduls titrirt

(1) Aus der berg- und hüttenmänn. Zeitung Jahrgang XX, Nr. 21 in J. pr. Chem. LXXXIII, 162; Dingl. pol. J. CLX, 357; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 86; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 214. — (2) Dingl. pol. J. CLXII, 214; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 924; Zeitschr. anal. Chem. I, 247. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 600. — (4) Zeitschr. anal. Chem. I, 32. — (5) Jahresber. f. 1858, 599.

Salpetersäure.

werden mufs, was eine sorgfältige Feststellung des Titers der Chamäleonlösung und genaue Abwägung des Eisens zur Bedingung macht. Das von Braun (1) angewendete Verfahren, die Menge des gebildeten Eisenchlorids aus der abgeschiedenen Jodmenge zu ermitteln, giebt unter einigermafsen gleichen Verhältnissen befriedigende Resultate, dieselben werden aber zuverlässiger, wenn man das entstandene Eisenchlorid auf dem von Fresenius (S. 860) empfohlenen Wege mittelst Zinnchlorür bestimmt. Es ist hierzu (aufser den S. 860 erwähnten Erfordernissen) noch eine saure Eisenoxydullösung nöthig, welche man durch Auflösung von 100 Grm. Eisenvitriol in Salzsäure von 1,1 bis 1,12 spec. Gew. zu 500 CC. erhält. Den geringen, nicht leicht zu vermeidenden Oxydgehalt dieser Lösung bestimmt man vorher nach demselben Verfahren. Man erhitzt das zu analysirende salpeters. Salz (0,2 Grm.) mit etwa 50 CC. der sauren Eisenoxydullösung in einem langhalsigen Kolben und unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure allmälig zum Sieden, bis das austretende Gas Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut, vermischt dann das Eisenchlorid mit Zinnchlorür und bestimmt in der im Kohlensäurestrom erkalteten Flüssigkeit den kleinen Zinnchlorürüberschufs durch Jodlösung. Zieht man von dem verbrauchten Zinnchlorür diesen Ueberschufs, sowie die kleine Menge ab, welche dem in 50 CC. Eisenoxydullösung enthaltenen Oxyd entspricht, so erhält man aus dem Rest das im entstandenen Eisenoxyd enthaltene Eisen und hieraus durch Multiplication mit 0,32143 die Salpetersäure. — Auch nach dem von Schlösing (2) beschriebenen Verfahren gelangte Fresenius zu guten Resultaten, während die Methode von Ville (3) und auch die von Fr. Mohr (4) nach seinen Versuchen weniger zu empfehlen sind. — In

(1) Jahresber. f. 1850, 682. — (2) Jahresber. f. 1854, 724. — (3) Jahresber. f. 1855. 795. — (4) Vgl. diesen Ber. S. 835.

einem zweiten Abschnitte seiner Abhandlung bespricht Fresenius (1) die Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure, welche auf Zersetzung und Verflüchtigung derselben durch Schmelzmittel beruhen. Schaffgotsch (2) hatte zur Zerlegung der salpeters. Salze das Boraxglas benutzt; in neuester Zeit sind zwei andere Schmelzmittel empfohlen worden, von Persoz (3) das zweifach-chroms. Kali und von Reich (4) die Kieselsäure. Diese Methoden, welche sich ihrer raschen Ausführbarkeit halber namentlich zur Untersuchung der käuflichen Salpetersorten eignen, liefern nach Fresenius alle drei durchaus befriedigende Resultate, und zwar auch dann, wenn Chloralkalimetalle zugegen sind. Um richtige Resultate zu erhalten, müssen übrigens gewisse Cautelen eingehalten werden, und Fresenius räth besonders, vor der erstmaligen Anwendung der genannten Methoden sich zuvor durch einige Versuche mit gewogenen Mengen reinen Salpeters in Betreff der beim Schmelzen anzuwendenden Erhitzungsgrade genau zu unterrichten.

Bestimmung der Alkalien.

W. Knop (5) macht eine vorläufige Mittheilung über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkalien, welche Er besonders bei Analysen von Aschen für anwendbar hält. Das Verfahren gründet sich auf die Ausfällbarkeit des Kalis und Natrons (aber nicht des Ammoniaks) durch einen neuen Fluorsiliciumfluorwasserstoff, von welchem Knop vermuthet, er habe die Formel $Si_2Fl_3, 2HFl$, analog der Wöhler'schen Verbindung $Si_2Cl_3, 2HCl$. Man erhält diese Fluorverbindung in der als Reagens verwendbaren Form durch längere Behandlung von Kupferoxyd und Kupferspänen mit einem Gemenge von 1 Vol. Fluorkieselalkohol und 3 bis 4 Vol. Wasser in der Siedehitze. Die eingetrocknete Masse wird mit

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 180. — (2) Pogg. Ann. LVII, 260. — (3) Vgl. S. 836. — (4) Vgl. S. 837. — (5) Chem. Centr. 1861, 588; vgl. auch diesen Ber. S. 207 f.

Wasser behandelt, wo sich nach Knop's Annahme die Verbindung Si_2Fl_3, 2 CuFl (gebildet nach der Gleichung $2 SiFl_3, 3 Cu_2O = Si_2Fl_3, 2 CuFl + CuFl, 3 CuO$) löst (1). Die etwas verdampfte Lösung liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das neue Reagens, welches in Glasgefäfsen aufbewahrt werden kann. Der Niederschlag, welchen dieses Reagens in Lösungen von Kalisalzen auf Zusatz von 2 Vol. Alkohol erzeugt, ist gallertartig flockig, setzt sich leicht ab und hinterläfst mit Schwefelsäure geglüht reines schwefels. Kali.

Zur Bestimmung der Alkalien in Ackererden kocht Alex. Müller (2) die salzs. Lösung, nach Ausfällung der schwachen Basen durch Ammoniak, in einem schwer schmelzbaren Glaskolben bis zur Zerstörung des Ammoniaks mit Salpetersäure ein und erhitzt dann die in einer Schale mit Oxalsäure eingetrocknete Masse zum gelinden Glühen. Bei der Behandlung mit Wasser gehen die Alkalien in Lösung. Ist viel Kalk vorhanden, so wird dieser vorher mit Oxalsäure ausgefällt. — Zur Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen versetzt Müller die Lösung mit so viel Schwefelsäure, dafs die Alkalien wenigstens zum Theil, die übrigen Basen vollständig damit gesättigt sind, verdampft fast zur Trockne, behandelt mit Wasser und versetzt das Filtrat mit einem geringen Ueberschufs von Barytwasser. Die abfiltrirte Lösung wird abfiltrirt, mit Kohlensäure gesättigt und aufgekocht, wo nur die Alkalien in Lösung bleiben.

Kali. Nach C. Lea (3) ist die Pikrinsäure kein zuverlässiges Reagens auf Kali, sofern eine weingeistige Lösung der Säure oder eine wässerige von pikrins. Natron nach einiger

(1) Nach einer weiteren Mittheilung hält es Knop (Chem. Centr. 1861, 903) auch für möglich, dafs die blaue Lösung im Wesentlichen ein saures kiesels. Salz nebst Kieselsäure enthalte. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 54, 55; Rép. chim. pure III, 329. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXI, 75; Chem. News III, 180; im Ausz. Rép. chim. pure III, 329.

Kali.

Zeit und bei nicht zu grofser Verdünnung aufser mit Kali- und Ammoniaksalzen auch mit Natronsalzen in alkalischer Lösung Niederschläge gebe.

Fr. Mohr (1) giebt zur technischen Bestimmung von Kali neben Natron in neutralen oder alkalischen Verbindungen ein Verfahren an, welches sich auf die Ausscheidung des Kali's als Weinstein und Messen desselben durch alkalische Flüssigkeiten gründet. Ist das Kali gröfstentheils als kohlensaures vorhanden, so wird die Lösung desselben mit gepulverter Weinsäure gesättigt, dann noch eine der gebrauchten gleiche Menge Weinsäure zugefügt und die zur Trockne verdampfte Salzmasse mit kalt gesättigter Weinsteinlösung behandelt, wo nur zweifach-weins. Kali ungelöst bleibt, das mit derselben Lösung von den anderen Salzen durch Waschen befreit wird. Neutrale Kalisalze vermischt man mit so viel zweifach-weins. Natron, dafs alles Kali in Weinstein verwandelt wird und behandelt die eingetrocknete Masse ebenfalls mit Weinsteinlösung. Um die Gewifsheit zu erlangen, dafs alles Kali gefällt und auch alles zweifach-weins. Natron durch Auswaschen entfernt ist, vergleicht man, durch Sättigen mit Normal-Natron, den Säuregehalt der ablaufenden Flüssigkeit mit dem der frischen Weinsteinlösung. Die anfangs ablaufende Flüssigkeit mufs, wegen des Gehalts an zweifach-weins. Natron, stärker sauer sein, als die Weinsteinlösung; das Auswaschen ist beendet, wenn der Säuregehalt nicht mehr abnimmt, also dem der Weinsteinlösung gleich ist. Der gefällte Weinstein wird in bekannter Weise mittelst Normalnatron (1 CC. = $^1/_{1000}$ At. Kali) volumetrisch bestimmt. In ähnlicher Weise läfst sich auch das Kali durch Platinchlorid ausfällen und der Ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 123; Dingl. pol. J. CLXI, 289; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 59; Rép. chim. appliquée III, 444; Chem. News V, 71.

dampfungsrückstand mit einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchorid auswaschen.

Potasche-prüfung.

F. Anthon (1) hat auf die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse des zweifach-kohlens. Natrons und des zweifach-kohlens. Kali's eine Methode zur Prüfung einer Potasche auf eine Verunreinigung oder Verfälschung mit Soda gegründet.

Das (S. 836) mitgetheilte Verfahren zur Kohlensäurebestimmung von Persoz (2) empfiehlt derselbe zur Untersuchung der Potasche und Soda auf Gehalt an kohlens. Alkali und Alkalihydrat, welches letztere Er aus dem bei der Schmelzung erhaltenen Wasser berechnet. Fresenius (3) hält besonders bezüglich des letzteren Punktes diese Methode nicht für empfehlenswerth.

Chlorkalium und Chlornatrium.

Bezüglich einer Modification der indirecten Analyse zur Prüfung des käuflichen Chlorkaliums auf Chlornatriumgehalt, welche Anthon (4) mittheilt, verweisen wir auf die Abhandlung.

Lithion.

Fresenius (5) hat sich überzeugt, dafs das Verfahren, welches zur quantitativen Bestimmuug des Lithions von W. Mayer (6) angegeben worden ist, sichere Resultate giebt. Verdampft man die Lösung eines Lithionsalzes mit phosphors. Natron unter Zusatz von so viel Natronhydrat oder kohlens. Natron, dafs die Reaction alkalisch bleibt, digerirt den Rückstand mit Ammoniak und wascht dann den Niederschlag mit einer Mischung von gleichen Vol. Wasser und Ammoniak, so ist letzterer, bei 100° getrocknet oder geglüht, nach der Formel $3LiO, PO_5$ zusammengesetzt. Die Bestimmung wird genauer, wenn

(1) Dingl. pol. J. CLXI, 216; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 629. — (2) Compt. rend. LIII, 239; Instit. 1861, 266; Dingl. pol. J. CLXI, 289. — (3) Zeitschr. anal. Chem. I, 108. — (4) Dingl. pol. J. CLXI, 286; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 109; vgl. daselbst S. 110 die von Fresenius beigefügten Bemerkungen. — (5) Zeitschr. anal. Chem. I, 42. — (6) Jahresber. f. 1856, 739.

man Filtrat und Waschwasser wiederholt verdampft und die dabei ausgeschiedenen kleinen Mengen von phosphors. Lithion wie zuvor behandelt. Ein Lithionsalz von wechselnder Zusammensetzung und mit einem Natrongehalt, wie es Rammelsberg (1) wiederholt beobachtete, wurde von Fresenius nicht erhalten.

Alkalien und alkalische Erden.

Al. Mitscherlich (2) hat genaue Versuche angestellt über das Verhalten einiger als Aufschliefsungsmittel bei Analysen benutzten Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden in sehr hoher Temperatur. Die Salze wurden im Platintiegel durch ein Gasgebläse erhitzt. Schwefels. Kali und -Natron erleiden beim Weifsglühen im unbedeckten Tiegel einen geringen Gewichtsverlust, der bei letzterem Salz mehr beträgt, als bei ersterem. Der Rückstand des Kalisalzes reagirt alkalisch. Das schwefels. Natron verflüchtigt sich als solches. Kohlens. Kali und -Natron verflüchtigen sich schon beim Schmelzen in schwacher Rothgluth, noch mehr beim Weifsglühen; (0,295 Grm. kohlens. Natron verschwanden in 15 Minuten vollständig). Es entweicht hierbei zuerst Kohlensäure, dann die ätzende Base. Chlorkalium und Chlornatrium verlieren in der Rothglühhitze nur wenig (einige Tausendtel) an Gewicht, beim Weifsglühen verflüchtigen sie sich rasch unter Entwickelung dichter weifser Dämpfe. Beide Chlormetalle zeigen nach dem Erhitzen alkalische Reaction. Alle nicht leuchtenden Flammen brennen bei diesen Versuchen über 12 Stunden andauernd mit der Kali- oder Natronflamme. Von Chlorcalcium wird in der Weifsglühhitze nur ein kleiner Theil als solches verflüchtigt, der gröfste Theil wird in Aetzkalk verwandelt. Schwefels. Kalk schmilzt theilweise in der Weifsgluth unter Verlust von etwas Schwefelsäure. Kohlens. Baryt verliert anfangs

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 339; f. 1857, 141. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 485; Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. I, 63.

Alkalien und alkalische Erden.

bedeutend an Gewicht, indem Kohlensäure entweicht; es bildet sich dann an der Luft unter Gewichtszunahme eine krystallinische Verbindung von Baryt mit Platinoxyd. Platinmohr mit Baryt bei Luftzutritt geschmolzen löst sich in letzterem und wird dann durch Salzsäure in Platinchlorid verwandelt. Geglühte Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd und Quarz lösen sich mit der gröfsten Leichtigkeit und unter Wärmeentwickelung im weifsglühenden Baryt, unter Bildung krystallinischer, in Salzsäure leicht löslicher Verbindungen. Magnesia und Thonerde sind in der Weifsgluth vollständig feuerbeständig.

Al. Mitscherlich (1) beschreibt ausführlich das von Ihm zur Analyse des Alaunsteins befolgte Verfahren, als Methode der Trennung der Schwefelsäure, der Thonerde, des Kalks, der Magnesia, des Kali's und Natrons. Die Punkte, in welchen Mitscherlich von den gewöhnlichen Trennungsmethoden abweicht (abgesehen von der vorbereitenden Auflösung durch Erhitzen des Mineralpulvers mit Säuren in verschlossenen Röhren) (2), sind die folgenden: die Schwefelsäure wird mit Chlorbaryum heifs ausgefällt, der ausgewaschene schwefels. Baryt in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Zusatz von Wasser nochmals abgeschieden. Es bleiben hierbei die vom schwefels. Baryt mit niedergerissenen und nicht auswaschbaren kleinen Mengen anderer Körper (beim Alaunstein Thonerde, schwefels. Kali und schwefels. Kalk in bestimmbarer Quantität) in Lösung. Zur Untersuchung der Reinheit des schwefels. Baryts ist die Auflösung in Schwefelsäure der Zersetzung durch kohlens. Natron vorzuziehen, weil sich Thonerde in der concentrirten Säure löst, der Zusatz einer fixen Base vermieden wird und die Operation rascher

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 455; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 58, 67, 69. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 640.

Alkalien und alkalische Erden.

und bequemer auszuführen ist (1). Die (niemals ganz vollkommene) Trennung der Thonerde von Magnesia durch Ammoniak gelingt um so besser, je grösser der Ueberschuss von Salmiak (wenigstens das Zwanzigfache der Magnesia) in der Flüssigkeit ist. Man fällt kochend und erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis der Geruch nach Ammoniak fast ganz verschwunden ist. Man vermeidet beim Fällen einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, weil bei langem Kochen die Thonerde leicht in eine dichte, zähe, schwer auszuwaschende Masse sich verwandelt. Sie wird nass mit dem Filtrum im Tiegel erhitzt, zuletzt längere Zeit weiss geglüht, gewogen und dann in einem kleinen Kolben in dem 16fachen Gewicht einer Mischung von 8 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser gelöst. Der nach dem Verdünnen mit Wasser sammt der Filterasche ungelöst bleibende schwefels. Kalk wird für sich bestimmt. Die schwefels. Lösung der Thonerde wird stark mit Kali übersättigt und der ungelöst bleibende Antheil (beim Alaunstein aus etwas Kalk, Eisenoxyd und Magnesia bestehend) auf gewöhnliche Weise untersucht. Ebenso kann die von der durch Ammoniak gefällten Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit, ausser Salmiak, den alkalischen Chlormetallen und Magnesia, noch etwas Baryt, Kalk und Thonerde enthalten. Sie wird verdampft, der Salmiak durch Erhitzen verjagt und der in wenig Wasser gelöste Rückstand mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak versetzt (wodurch beim Alaunstein noch etwas kohlens. Baryt, -Kalk, -Magnesia und Thonerde ausgeschieden wird). Das

(1) Auch H. Rose (Pogg. Ann. CXIII, 627) zeigt neuerdings, welche beträchtliche Mengen von Salzen, selbst Alkalisalzen, der schwefels. Baryt mit niederreisst und wie schwierig es ist, denselben davon zu befreien. — Enthält der schwefels. Baryt anhängende lösliche Barytsalze, so gehen diese, nach dem von A. Mitscherlich (siehe oben) empfohlenen Verfahren der Reinigung, nothwendig selbst in schwefels. Baryt über.

Alkalien und alkalische Erden.

Filtrat von dieser Fällung wird nochmals verdampft, schwach geglüht, unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, die Magnesia mit einer Mischung von Ammoniak und kohlens. Ammoniak (1) abgeschieden und durch Schwefelsäure von einer kleinen Menge mitgefällten Baryts getrennt. Zur Bestimmung der Alkalien wird das Filtrat von der kohlens. Ammoniakmagnesia verdampft, schwach geglüht und gewogen. Das Chlorkalium wird durch Platinchlorid zuerst aus einer ganz concentrirten Lösung gefällt und wenig ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne verdampft, in sehr wenig Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt. Die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Schwefelsäure verdampft, der Rückstand geglüht und das mit Wasser ausgezogene schwefels. Natron für sich gewogen. — Mitscherlich überzeugte sich noch, daſs Thonerde, aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure und schwefels. Kali durch Ammoniak gefällt, stets Schwefelsäure und Kali enthält, welche durch Auswaschen nicht entfernt werden können. Der Schwefelsäuregehalt betrug 5 bis 5,8 pC. der Thonerde. Behandelt man die ausgefällte Thonerde nach längerem starkem Glühen mit Wasser, so löst sich ein Theil des Kali's auf. Reiner Kalialaun giebt nach heftigem Weiſsglühen einen Theil des Kaligehalts als alkalisch reagirendes Thonerdekali, $3 KO, Al_2O_3$, an Wasser ab. Beim Glühen von schwefels. Baryt mit Thonerde wird ebenfalls eine in Wasser lösliche Verbindung von Thonerde und Baryt gebildet. Auch durch Bildung von Alaunstein läſst sich das Kali nachweisen. Erhitzt man eine nicht zu saure Auflösung von Thonerde in Schwefelsäure in einem Glasrohr eingeschlossen auf 230°, so scheidet sich, wenn nur eine Spur Kali, Ammoniak oder Natron vorhanden ist, Alaunstein in mikroscopischen Rhomboëdern aus, worin das Kali

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 606.

oder die anderen Basen leicht erkannt werden können. Während zur vollständigen Trennung von Thonerde, Kali und Schwefelsäure letztere vorher entfernt werden mufs, kann man kalihaltige Thonerde, aus salzs. Lösung heifs durch Ammoniak gefällt, durch Waschen mit Wasser bis auf eine zu vernachlässigende Spur vom Chlorkalium befreien. Eine vollständige Trennung der Thonerde vom Kali und der Schwefelsäure erreicht man, nach Mitscherlich's Versuchen, nur dann, wenn man die schwefels. Thonerde kalt mit kohlens. Ammoniak fällt, nach vollkommenem Auswaschen in Salzsäure löst und nochmals kalt mit kohlens. Ammoniak ausfällt. Die heifs mit kohlens. Ammoniak niedergeschlagene Thonerde hält mehr Schwefelsäure zurück, ist nicht so leicht auszuwaschen und weit schwerer in Salzsäure löslich. Um auch die kleinste Spur eines gelösten Körpers im Waschwasser nachzuweisen, läfst Mitscherlich einen Tropfen davon in einen glühenden Platintiegel fallen. Der Tropfen wird immer kleiner, bis er in einem Punkt die Verunreinigung zurückläfst.

Strontian und Kalk.

Zur Bestimmung von Strontian und Kalk in einem Gemenge beider auf indirectem Wege empfiehlt F. G. Schaffgotsch (1), die kohlens. Salze in mäfsiger Weifsglühhitze in die wasserfreien Oxyde zu verwandeln und durch Wägung des Rückstandes die entwichene Kohlensäure zu ermitteln. Der kohlens. Strontian verliert in der Weifsglühhitze die Kohlensäure ohne zu schmelzen und ohne den Tiegel anzugreifen, namentlich wenn derselbe heifs gefällt war und nicht locker in den Tiegel gelegt wird.

Fällung von Metallsalzen durch Schwefelammonium.

R. Fresenius (2) hat die Angaben von A. Terreil (3) über den Einflufs von Ammoniak und Ammoniaksalzen auf die Fällbarkeit des Mangans, Nickels, Kobalts

(1) Pogg. Ann. CXIII, 615; Zeitschr. anal. Chem. I, 65. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 524; Rép. chim. pure IV, 66. — (3) Jahresber. f. 1857, 598.

und Zinks durch Schwefelammonium einer näheren Prüfung unterworfen, mit nachstehendem Resultat. Die genannten Metalle und auch das Uran werden aus den Lösungen ihrer reinen Salze durch reines (farbloses oder gelbes) Schwefelammonium weder rasch noch vollständig ausgefällt. Die Anwesenheit einer genügenden Menge eines Ammoniaksalzes ist die wesentlichste Bedingung einer raschen und vollständigen Ausfällung. Selbst wenn auf 1 Th. Metalloxyd 9000 bis 18000 Th. Salmiak in Lösung sind, wird die Fällung nicht gehindert, sondern nur gefördert. Freies Ammoniak mufs vermieden werden bei Nickel; es beeinträchtigt kaum die Fällung des Zinks, sehr wenig die des Kobalts, etwas mehr die des Mangans, nicht die des Eisens; es begünstigt etwas die Fällung des Urans. Hellgelbes Schwefelammonium ist farblosem gleichwerthig bei Kobalt und Eisen, es wirkt kaum günstiger als farbloses bei Nickel und Mangan; es wirkt etwas weniger günstig als farbloses bei Uran und Zink, aber fast nur in Betreff der Dauer, nicht in Betreff der Vollständigkeit. Zusatz eines allzugrofsen Ueberschusses von Schwefelammonium ist stets zu vermeiden, obgleich er bei Gegenwart von Salmiak keinen erheblichen Nachtheil hat. Bei der Ausfällung der genannten Metalle mittelst Schwefelammonium wird die Flüssigkeit zuerst mit Ammoniak neutralisirt, eine genügende Menge Salmiak und dann hellgelbes Schwefelammonium in mäfsigem Ueberschufs zugefügt. Nach 24 stündigem Stehen an einem warmen Orte ist die Ausfällung als eine vollständige zu betrachten, indem sie noch bei einer Verdünnung von 1 Metalloxyd zu 400000 Flüssigkeit erfolgt.

Chrom. Bezüglich des von H. Schiff beschriebenen Verhaltens der Chromsäure gegen Guajactinctur vgl. S. 253 (1).

(1) Schiff's Mittheilungen über das Verhalten der weinsauren zu chromsauren Salzen vgl. Ann. Ch. Pharm. CXX, 210.

Vanadium. (Vanadinsäure.)

Nach Versuchen von Werther (1) lassen sich mittelst Wasserstoffsuperoxyd haltendem Aether noch sehr kleine Mengen von Vanadinsäure erkennen, auch wenn dieselbe mit viel Chromsäure gemengt ist. Eine angesäuerte Lösung eines vanadins. Alkali's färbt sich beim Schütteln mit solchem Aether roth, wie essigs. Eisenoxyd; der Aether bleibt ungefärbt. Auch Wasserstoffsuperoxyd ohne Aether, oder ozonisirtes Terpentinöl bewirken die Röthung, aber nicht eine durch Phosphor erzeugte Ozonatmosphäre oder Sauerstoff, welcher aus Baryumsuperoxyd oder zweifach-chroms. Kali entwickelt wird. Durch die Chromsäurereaction gebläuter Aether entfärbt sich beim Schütteln mit einer genügenden Menge einer angesäuerten Lösung von vanadins. Alkali und letztere wird roth. Auch gewöhnlicher Aether röthet schon deutlich die Vanadinsäurelösung. Alkohol verändert die rothe Farbe nicht; beim Verdampfen entfärbt sich die Lösung erst bei starker Concentration, indem ein grünlicher, chromoxydfreier Rückstand bleibt. Alkalien entfärben die rothe Lösung sogleich. In einer Flüssigkeit, welche nur $^1/_{40000}$ Vanadinsäure enthält, ist letztere mittelst dieser Reaction noch deutlich erkennbar; bei $^1/_{84000}$ wird die Lösung schwach rosenroth; die Flüssigkeit mufs stets angesäuert sein, gleichgültig mit welcher Säure. Enthält eine Lösung Chromsäure und Vanadinsäure, so wird erstere, wie sich aus obigem Verhalten ergiebt, mittelst dieser Reaction erst dann angezeigt, wenn sie in überwiegender (mindestens dreifacher) Menge zugegen ist und wenn die nicht zu verdünnte Flüssigkeit mit einem grofsen Ueberschufs an Aether und Wasserstoffsuperoxyd vermischt wird. Enthält die Lösung von Vanadin- und Chromsäure je $^1/_{10000}$, so ist erstere deutlich, letztere gar nicht erkennbar; steigert man die Chromsäure

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 195; N. Arch. ph. nat. XI, 82; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 72; Rép. chim. pure IV, 57.

auf $^1/_{2000}$, so färbt sich die wässerige Lösung roth und der Aether blau. Molybdänsäure giebt in nicht zu verdünnter saurer Lösung mit ozonisirtem Aether oder mit Wasserstoffsuperoxyd eine citronengelbe Färbung; Wolframsäure zeigt keine Reaction.

Mangan. (Braunstein.)

Fr. Mohr (1) empfiehlt zur Ermittelung der relativen Mengen der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans (Mn_2O_3 und MnO_2) im Braunstein nach irgend einer der gebräuchlichen Methoden, den beweglichen Sauerstoff (und damit den Manganoxydulgehalt) im unveränderten Braunstein einerseits und im stark geglühten Braunstein andererseits zu bestimmen. Da jedes Oxyd des Mangans beim starken Glühen in Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, übergehe, so lasse sich aus den Ergebnissen beider Versuche, beziehungsweise ihrer Differenz, der Gehalt des Braunsteins an Manganhyperoxyd und an Manganoxyd berechnen. Enthält der Braunstein neben Oxyden des Mangans nur Eisenoxyd oder Thonerde, so enthält allerdings der Glührückstand die ganze Menge des Mangans als Manganoxydoxydul und dann ist das Verfahren vorwurfsfrei; enthält aber der zu prüfende Braunstein Oxyde von der Form MO (Kalk, Magnesia), so ersetzen diese, wie Krieger (2) gezeigt hat, beim Glühen das Manganoxydul, indem eine diesen starken Basen entsprechend gröfsere Menge des Manganoxyduls in Manganoxyd, Mn_2O_3, übergeht. In diesem Falle ist also die Menge des freien (beweglichen) Sauerstoffs im Glührückstand ein von dem Gehalt an den genannten starken Basen abhängiger und obiges Verfahren nur bei Abwesenheit derselben anwendbar.

Um bei der Prüfung des Braunsteins nach dem Verfahren von Fresenius und Will einen Gehalt an kohlens. alkalischen Erden zu entfernen, empfiehlt A. Röhr (3),

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 382; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 254. — (2) Jahresber. f. 1853, 626. — (3) Zeitschr. anal. Chem. I, 48.

die abgewogene Probe in dem Kölbchen mit stark verdünnter Schwefelsäure zu kochen, sodann die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensäurefreier Natronlauge zu neutralisiren und nach dem Zusatz von oxals. Natron wie gewöhnlich zu verfahren.

Quadrat (1) beschreibt das von Ihm angewendete, dem Princip nach längst bekannte und bei einem Eisenoxydgehalt unrichtige Resultate gebende Verfahren zur Ermittelung der Güte des Braunsteins durch Erhitzen desselben mit Salzsäure und metallischem Kupfer und Bestimmung des Gewichtsverlustes des letzteren.

Arsen.

G. Werther (2) hat die für die Nachweisung des Arsens nach dem Verfahren von Reinsch wichtige Beobachtung gemacht, dafs Arsensäure für sich und arsens. Salze in salzs.- oder schwefels. Lösung weder in der Kälte nach Monate langem Stehen, noch nach lange Zeit fortgesetztem und in kürzeren oder längeren Intervallen wiederholtem Kochen blankes Kupferblech mit einem grauen Metallspiegel überziehen, sobald die Menge der vorhandenen Arsensäure nicht eine namhafte Gröfse ausmacht. Es ist daher nur eine Eigenschaft der arsenigen Säure, ein blankes Kupferblech sofort mit einem Metallspiegel zu überziehen, wenn sie in salzs. Lösung damit gekocht wird, auch in dem Fall, wo nur eine äufserst geringe Menge derselben anwesend ist. Eine (in 10 CC. 0,000609 Grm. Arsen enthaltende) Lösung von reiner arsens. Ammoniakmagnesia gab nach 9tägiger Digestion bei 50 bis 60° und zeitweisem Kochen durchaus keine Reaction auf Kupfer. Lösungen, welche 0,00406 bis 0,00609 und 0,01015 Grm. Arsen in der Form des Doppelsalzes enthalten, beschlagen nach wiederholtem Kochen das Kupferblech erst in 72 Stunden, solche mit 0,0203 Grm. nach 48

(1) Aus der Schweizer. pol. Zeitschr. VI, 103 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 605. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 286; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXII, 277.

Arsen. Stunden und solche mit 0,1015 Grm. nach 16 Stunden. Der (nicht glänzende) Beschlag tritt unter diesen Umständen erst dann ein, wenn die Lösung schon deutlich grün gefärbt ist; er ist in den meisten Fällen in Salzsäure löslich und besteht dann nach Werther's Versuchen wahrscheinlich aus einem basischen Kupfersalz, sofern darin kein Arsen nachweisbar war und eine mit blankem Kupferblech digerirte verdünnte salzs. Lösung von Kupferchlorid denselben matt schwarzen Ueberzug erzeugt. In dem in Salzsäure unlöslichen Theil des Beschlags gelang es in den Fällen einen Gehalt an Arsen nachzuweisen, wenn die Lösung nicht weniger als 0,1015 Grm. Arsen als Doppelsalz enthielt. Erst dann, wenn in 50 CC. Lösung 0,4 bis 0,5 Grm. Arsen vorhanden sind, bildet sich nach kurzem Kochen ein unzweideutiger metallglänzender Arsenbeschlag. Werther hält hiernach in Fällen der gerichtlichen Untersuchung, wo mit chlors. Kali die Zerstörung organischer Substanzen bewerkstelligt worden ist, die Anwendung der Kupferprobe für unstatthaft, bevor nicht mit schwefliger Säure die Reduction zu arseniger Säure sicher bewerkstelligt ist. Eine andere Quelle der Täuschung liegt in dem Verhalten des metallischen Arsens gegen Kupfersalze. Reines metallisches Arsen wird von einer Auflösung von Kupferchlorid in Salzsäure bei gelinder Wärme in dicken Stücken allmälig, in dünnen Lamellen schneller aufgenommen. Die bei verschlossenem Gefäß fast farblos werdende Lösung enthält dann schon nach wenigen Stunden ansehnliche Mengen von Arsensäure, und erst nach sehr langer Digestion auch arsenige Säure. Es folgt hieraus, dafs die Kupferprobe bei nicht sofort im Kochen erfolgter Metallspiegelablagerung in Unsicherheit läfst. Werther weist noch nach, dafs die Ursache der Lösung des Arsens in diesen Fällen nicht in der Salzsäure gesucht werden darf, sofern nach seinen Versuchen gewöhnliche, mit 1 Vol. Wasser verdünnte Salzsäure von spiegelblankem Arsen beim Kochen oder mehr-

tägigem Digeriren in verschlossenem Gefäfs nichts auflöst. Auch eine stark angesäuerte Auflösung von arsens. Ammoniak-Magnesia löst unter diesen Umständen kein Arsen auf; nach Zusatz von Kupferchlorid findet man aber bald neugebildete Arsensäure in der Lösung und bei fortgesetzter Digestion auch erhebliche Mengen von arseniger Säure. — H. Reinsch (1) findet bei Wiederholung eines Theils der vorstehenden (von Ihm einem ungenannten englischen Chemiker zugeschriebenen) Versuche Werther's, dafs allerdings beim Kochen einer mit $^1/_2$ bis 1 Vol. Salzsäure vermischten verdünnten Lösung von Arsensäure auf blankem Kupferdraht nicht der geringste Niederschlag von metallischem Arsen sich bilde, bei 2 Vol. concentrirter Salzsäure finde diefs aber sogleich statt und sei dann die Reaction (auch bei $^1/_{100000}$ Arsen) noch eben so deutlich als mit arseniger Säure. Die Lösung müsse so stark angesäuert sein, dafs das Kupfer angegriffen wird, andernfalls werde die Arsensäure nicht reducirt. — C. Stanford (2) macht bezüglich des Verfahrens von Reinsch darauf aufmerksam, dafs bei Gegenwart eines Eisenoxydsalzes das metallische Kupfer sich rasch mit einem schwarzen Ueberzug bedecke.

Zink.

C. Groll (3) beschreibt ein in den belgischen Zinkhütten angewendetes volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Zinks, welches sich von dem von Schaffner (4) angegebenen nur durch die Art unterscheidet, wie die beendigte Ausfällung des Zinks durch Schwefelnatrium erkannt wird. Die Lösung von 0,5 bis 1,0 Grm. des Zinkerzes in Königswasser wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt und das Filtrat mit einer auf reines Zink titrirten (etwa 10 bis 12 pC. enthaltenden) Lösung von krystallisirtem Schwefelnatrium versetzt, bis einige

(1) N. Jahrb. Pharm. XVI, 135. — (2) Pharm. Journ. Trans. [2] II, 510. — (3) Zeitschr. anal. Chem. I, 21. — (4) Jahresber. f. 1856, 745.

Tropfen der Flüssigkeit, auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen einer verdünnten Nickelchlorürlösung versetzt, am Rand eine grauschwärzliche Färbung zeigen. Die Schwefelnatriumlösung mufs vor jeder Versuchsreihe von neuem titrirt werden. Enthalten die Erze Kupfer, was bei Blenden häufig vorkommt, so bestimmt man durch einen vorhergehenden Versuch die Menge Schwefelnatrium, welche erforderlich ist, um das Kupfer auszufällen und zieht sie bei der beendigten Zinkanalyse ab. Um den schädlichen Einflufs des Schwefelkupfers auf die Nickelreaction zu vermeiden, filtrirt man einige Tropfen ab, ehe man sie mit Nickelchlorür versetzt. Enthält das Erz mehr als 2 pC. Kupfer, so wird letzteres vorher aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt; einen Mangangehalt entfernt man durch längeres Erwärmen der ammoniakalischen Lösung und Abfiltriren des ausgeschiedenen Manganoxyds.

Zinn. H. Rose (1) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung des Zinns die Fällung des Oxyds mittelst Schwefelsäure. *b* Zinnoxyd wird schon aus concentrirteren, *a* Zinnoxyd (aus Zinnchlorid) nur aus stark verdünnten Lösungen gefällt. Das gefällte Oxyd wird erst nach völligem Absetzen (bei Anwesenheit von freier Salzsäure erst nach 12 bis 24 Stunden) abfiltrirt und mit reinem Wasser ausgewaschen. Das getrocknete Oxyd glüht man unter Zusatz von kohlens. Ammoniak. Enthält die Lösung neben Zinnoxyd Phosphorsäure, so ist das Verfahren nicht anwendbar, sofern letztere mitgefällt wird. Zur vollkommenen Abscheidung der Phosphorsäure aus salpetersaurer Lösung, nach dem Verfahren von Reynoso (2), sind auf 1 Gewichtstheil der zu bestimmenden Säure mindestens 4 bis 5 Th. Zinn, sicherer 8 bis 10 Th., anzuwenden. Das hierbei gebildete

(1) Pogg. Ann. CXII, 163; Rép. chim. pure III, 387; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 281; Chem. News V, 86. — (2) Jahresber. f. 1851, 613.

Zinn.

phosphors. Zinnoxyd hat keine bestimmte Zusammensetzung, auch wenn nicht alle Phosphorsäure ausgefällt wird. Das geglühte Zinnoxyd ist in den meisten Säuren kaum löslich; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es bei starkem Erhitzen einen Syrup, der beim Verdünnen mit viel Wasser wieder alles Zinnoxyd fallen läfst; in schmelzendem zweifach-schwefels. Kali löst sich das Zinnoxyd ebenfalls; Wasserzusatz bewirkt aber Abscheidung des Oxyds. Zinnstein kann nur durch Schmelzen mit Alkalihydrat aufgeschlossen werden. Die Trennung des Zinns vom Kupfer geschieht genauer, als auf dem gewöhnlichen Wege, wenn man die mit Salpetersäure oxydirten Metalle nach dem Verdampfen mit Salzsäure befeuchtet und dann aus der Lösung in Wasser das Zinnoxyd durch Schwefelsäure fällt. Vom Wismuth und Blei trennt man das Zinn am besten durch Schmelzen mit Schwefel und kohlens. Alkali oder in Lösungen durch Schwefelammonium. Vom Zink läfst sich das Zinn mittelst Salpetersäure, genauer noch mittelst Schwefelsäure, in stark saurer Lösung auch durch Schwefelwasserstoff trennen. Die Trennung des Zinns vom Eisen gelingt nur durch Schwefelwasserstoff in salzs. Lösung. Oxydirt man eisenhaltiges Zinn mit Salpetersäure, so löst sich das Zinnoxyd sammt dem Eisenoxyd in der wässerigen Säure und erst beim stärkeren Erhitzen der Oxyde wird dasselbe, neben dem gröfseren Theil des Eisenoxyds, in Salpetersäure unlöslich. Schmilzt man Zinn und Eisen mit kohlens. Natron und Schwefel, so löst sich beim Behandeln mit Wasser neben dem Schwefelzinn stets auch Schwefeleisen mit grüner Farbe auf, ohne sich beim Erwärmen wieder abzuscheiden. Vom Mangan trennt man das Zinn am besten mittelst Schwefelsäure, vom Silber mittelst Salpetersäure oder durch Schwefelammonium; vom Gold durch Kochen der zertheilten Legirung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Salzsäure, Erhitzen bis zur theilweisen Verflüchtigung der Säure, Ausfällen mit Wasser und Lösen des Zinnoxyds

Zinn. in starker Salzsäure, wo das Gold zurückbleibt. Bei gröfserem Goldgehalt löst man in Königswasser und fällt das Zinn mittelst Schwefelsäure. Verbindungen des Zinnoxyds mit Magnesia und Kalk werden schon durch ein- oder zweimaliges Glühen mit Salmiak unter Verflüchtigung von allem Zinn zersetzt. Die von Rose früher (1) vorgeschlagene Trennung des Zinnoxyduls vom Zinnoxyd mittelst Quecksilberchlorid ist nach seinen jetzigen Versuchen unsicher; auch durch Schwefelsäure gelingt die Scheidung beider Oxyde nicht vollkommen. Von der Titansäure kann das Zinnoxyd in Lösungen mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium geschieden werden. Schmilzt man ein Gemenge von Zinnoxyd und Titansäure mit kohlens. Natron und Schwefel, so löst Wasser nur Schwefelzinn auf; die ungelöste Titansäure enthält aber titans. Natron, welches letztere durch Glühen mit 4 bis 5 Th. Salmiak zersetzt wird. Wasser entzieht dann der Titansäure das gebildete Chlornatrium. Glüht man ein Gemenge von Zinnoxyd und Titansäure mit Salmiak, so verflüchtigt sich stets mit dem Zinnoxyd etwas Titansäure, obwohl letztere für sich unter gleichen Umständen ihr Gewicht nicht verändert.

A. Stromeyer (2) führt die volumetrische Bestimmung des Zinns in der Art aus, dafs Er die das Zinn als Chlorür enthaltende salzs. Lösung mit einer genügenden Menge Eisenchlorid von bekanntem Gehalt vermischt und das nach der Gleichung : $SnCl + Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 2FeCl$ entstehende Eisenoxydulsalz mittelst übermangans. Kali ermittelt. 1 Aeq. Sauerstoff entspricht 1 Aeq. Zinn. Im fein zertheilten Zustande löst sich das Zinn in concentrirtem, etwas Salzsäure enthaltendem Eisenchlorid ohne Wasserstoffentwickelung auf : $Sn + 2Fe_2Cl_3 = SnCl_2 +$

(1) Ausführl. Handb. d. anal. Chem. II, 291. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 261; J. pr. Chem. LXXXIII, 447.

Zinn.

4FeCl. 2 Aeq. Sauerstoff entsprechen dann 1 Aeq. Zinn. Dieses Verfahren eignet sich nicht für Zinnlegirungen (da andere Metalle das Eisenchlorid ebenfalls in Chlorür verwandeln), wohl aber für künstlich bereitete Zinnsalze. Enthalten diese letzteren das Zinn als Chlorid oder Oxyd, so mufs dasselbe mittelst Zink vorher ausgefällt werden. — Durch Schwefelwasserstoff aus Zinnchlorid-Chlorammonium ausgefälltes Schwefelzinn löst sich in Eisenchlorid bei gelindem Erwärmen mit Rücklassung von Schwefel : $SnS_2 + 2 Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 4 FeCl + S_2$. Das aus einem Schwefelsalz durch Säuren gefällte Schwefelzinn verbraucht zur Auflösung $^1/_3$ mehr an Eisenchlorid, was der Angabe von Kühn (1) entspricht, dafs der Niederschlag $SnS_2 + HS$ ist, wonach sich der Mehrverbrauch aus der Gleichung $SnS_2, HS + 3 Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 6 FeCl + HCl + 3 S$ erklärt.

Scheurer-Kestner (2) bestätigt die von anderen Chemikern, namentlich von Mohr (3) schon gemachte Beobachtung, dafs eine Lösung von Zinnchlorür bei verschiedener Verdünnung wechselnde Mengen von übermangans. Kali zur Oxydation erfordert. Concentrirte Lösungen von Zinnchlorür absorbiren nach Ihm kein Sauerstoffgas; in ziemlich verdünnten Lösungen entsteht dagegen unter beträchtlicher Sauerstoffaufnahme ein Gemenge von Zinnchlorid und Zinnoxyd ($2 SnCl + O_2 = SnCl_2 + SnO_2$), in sehr verdünnten Lösungen erfolgt die vollkommene Oxydation nur sehr langsam. Zinnoxydulhydrat oxydirt sich mit freiem Sauerstoff gar nicht. Hiervon ausgehend empfiehlt Scheurer-Kestner, zur Bestimmung des Zinns das Metall in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit kohlens. Natron zu fällen und einen Ueber-

(1) Jahresber. f. 1852, 390. — (2) Compt. rend. LII, 531; Chem. News IV, 101, 192; Rép. chim. pure III, 217; Rép. chim. appliquée III, 195, 259; J. pharm. [3] XL, 428; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 260; Chem. Centr. 1861, 751. — (3) Lehrb. der Titrirmethoden (2. Aufl.) 198.

schufs an übermangans. Kali zuzufügen. Man entfärbt sodann die Flüssigkeit durch ein mit Schwefelsäure vermischtes Eisenoxydulsalz (von bekanntem Gehalt) und ermittelt den Ueberschufs des letzteren mittelst übermangans. Kali. Zieht man von dem verbrauchten Volum des übermangans. Kali's die Quantität ab, welche von dem Eisenoxydulsalz entfärbt wurde, so erhält man die zur Oxydation des Zinnchlorürs nothwendig gewesene Menge. Auch kann das Zinn in der Art bestimmt werden, dafs man die Lösung des Chlorürs mit salpeters. Kupferoxyd zersetzt und das gebildete Kupferoxydulsalz mit übermangans. Kali titrirt. Stromeyer (vgl. oben) wendet zu demselben Zweck ein Eisenoxydsalz an.

Um den Zinnoxydgehalt des zinns. Natrons zu bestimmen, verfährt man nach Th. Goldschmidt (1) am besten in der Weise, dafs man aus der Lösung des Salzes in warmem Wasser, mittelst verdünnter Schwefelsäure das Zinnoxyd vollständig abscheidet, nach 12- bis 24stündigem Stehen den voluminösen Niederschlag mit Wasser durch Decantiren vollkommen auswascht, trocknet, glüht und wägt.

Eisen. Zur genauen Bestimmung des Eisens im Gufseisen, Stahl und Stabeisen kann das gewöhnliche Titrirverfahren nicht angewendet werden, weil die dabei angewendeten Flüssigkeiten zu concentrirt sind und das Ablesen an der Bürette nicht scharf genug geschehen kann. Nach F. Mohr (2) kann hier mit grofsem Nutzen die von Gay-Lussac beim Silber eingeführte Methode der constanten Mengen in Anwendung gebracht werden. Es wird vorausgesetzt, dafs man das Eisenoxydul durch zweifach-chroms. Kali bestimmen wolle. Man braucht zur Analyse eine Normallösung, welche 8,785 Grm. reines zweifach-chroms.

(1) Dingl. pol. J. CLXII, 77. — (2) Dingl. pol. J. CLIX, 124; Chem. Centr. 1861, 154.

Kali zu 1 Liter gelöst enthält; durch Verdünnen von 100 CC. desselben zu 1 Liter erhält man eine Zehntellösung; von ersterer entspricht 1 CC. 0,010 Grm., von letzterer 1 CC. 0,001 Eisen. Man verfährt nun am einfachsten in der Weise, dafs man 1 Grm. des zu untersuchenden Eisens in destillirter Schwefelsäure und Wasser löst, 100 CC. der normalen Chromlösung zusetzt und nun das in jedem Falle im Ueberschusse vorhandene chroms. Kali mit einer Zehnteleisenlösung bestimmt. (Löst man 7 Grm. schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak in einer Literflasche, versetzt stark mit destillirter Schwefelsäure und füllt nun zu 1 Liter, so enthält jeder Cubikcentimeter der Lösung 1 Mgrm. Eisen.) Mit dieser Eisenlösung mifst man das überschüssige chroms. Kali, wobei man das Ende der Operation durch das Eintreten der blauen Farbe beim Betupfen mit Kaliumeisencyanidlösung erkennt. Die zugesetzten CC. Zehnteleisenlösung sind Milligramme Eisen, die man von 1,000 einfach abzieht.

Die Einwirkung, welche freie Salzsäure auf unterschwefligs. Natron ausübt, ist Ursache, dafs mittelst des letzteren Eisenoxyd mafsanalytisch nicht genau bestimmt werden kann. Nach Versuchen, welche, wie Landolt (1) mittheilt, H. Kremer ausgeführt hat, zersetzen verdünnte Essigsäure, wie auch verdünnte Salzsäure nach Zusatz von essigs. Natron das unterschwefligs. Natron nicht, und es ist demnach eine Titrirung eines Ueberschusses des letzteren leicht ausführbar. Zur Bestimmung des Eisens mittelst unterschwefligs. Natron verfährt man nun folgendermafsen. Die zu prüfende Verbindung wird in Salzsäure unter Zusatz von chlors. Kali oder Salpetersäure gelöst, durch Erwärmen jede Spur Chlor und möglichst die freie Säure entfernt, die Flüssigkeit bis auf ein be-

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 339; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 214; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 547; Rép. chim. pure IV, 264.

Eisen. stimmtes Volum verdünnt, eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter abgemessen, mit essigs. Natron versetzt bis die Flüssigkeit eben roth wird, dann wieder mit verdünnter Salzsäure bis die rothe Farbe eben verschwunden. Man verdünnt jetzt mit Wasser (wobei der Eisengehalt indessen nicht unter 0,016 in 100 CC. sinken darf) und fügt eine gemessene Menge einer titrirten Lösung von unterschwefligs. Natron (am besten 24,8 Grm. in 1 Liter Wasser) zu. Ist die eingetretene dunkele Färbung verschwunden, so wirft man ein Körnchen Rhodankalium in die Flüssigkeit, und wenn alsdann noch rothe Streifen in derselben entstehen, fügt man noch einige CC. unterschwefligs. Natron zu. Der Ueberschufs desselben wird schliefslich nach Zusatz von Stärkekleister mit Jodlösung (5 Grm. Jod mit Hülfe von Jodkalium in einem Liter gelöst) bestimmt. Jeder CC. desjenigen unterschwefligs. Natrons, welches sich mit dem Eisenchlorid umgesetzt hat, entspricht 0,0056 Eisen. Die Umsetzung erfolgt genau nach der Gleichung: $Fe_2Cl_3 + 2(NaO, S_2O_2) = 2FeCl + NaO, S_4O_5 + NaCl$.

R. Fresenius (1) empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung des Eisenoxyds die nachstehende Modification der Anwendung des Zinnchlorürs. Es sind dazu erforderlich: 1) eine Lösung von Eisenchlorid, im Liter 10 Grm. reines Eisen (entsprechend 10,03 Grm. feinem Klavierdraht) enthaltend; 2) eine klare Lösung von Zinnchlorür, von der Concentration, dafs ein Vol. derselben $1/2$ bis 1 Vol. der Eisenchloridlösung reducirt; 3) eine Lösung von Jod in Jodkalium, welche in 1 CC. etwa 0,005 Grm. Jod enthält. Man ermittelt vorerst, wie viel von der Jodlösung erforderlich ist, um in 1-2 CC. der mit etwas Stärkekleister versetzten Zinnchlorürlösung eine bleibende blaue Färbung hervorzurufen. Man erhitzt nun 10 CC. der Eisenchloridlösung nach dem Zusatz von etwas Salzsäure zum Sieden und

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 26.

fügt zuletzt tropfenweise und ohne Anwendung eines erheblichen Ueberschusses von der Zinnlösung zu, bis die Eisenlösung vollständig reducirt ist, was an dem Uebergang der gelblichen Lösung in die farblose gut erkennbar ist. Die abgekühlte Lösung versetzt man mit etwas Stärkekleister und dann tropfenweise mit der Jodlösung bis zur bleibenden Bläuung. Aus der Menge der verbrauchten Jodlösung berechnet sich, nach dem ermittelten Verhältnifs, die Menge des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs und damit auch die Menge, welche zur Reduction von 0,1 Grm. Eisen aus Oxyd in Oxydul erforderlich war. Bei der Bestimmung des Eisens nach vorstehendem Verfahren hat man nur darauf zu sehen, dafs die salzs. Lösung desselben das Metall als Chlorid enthält und dafs ein etwaiger Chlorüberschufs durch längeres gelindes Kochen daraus entfernt ist. Nach gehöriger Concentration reducirt man sie mit Zinnchlorür und ermittelt den etwaigen Ueberschufs des letzteren mit der Jodlösung. Die Veränderlichkeit der Zinnlösung macht es nothwendig, ihren Wirkungswerth bei jeder Versuchsreihe neu festzustellen.

Nach F. Reich (1) wird aus einer Auflösung von Eisenchlorid, welche arsenige Säure oder Arsensäure enthält, das Eisen durch Schwefelammonium nach vorherigem Zusatz von Ammoniak nicht vollständig ausgefällt. Fresenius (2) findet, dafs diefs dennoch der Fall ist.

Eisenoxyd und Thonerde.

Fr. Schulze (3) wendet bei der Trennung von Eisenoxyd, Thonerde und (wenig) Phosphorsäure von Manganoxydul, Kalk, Magnesia u. s. w. in der Siedhitze ameisens. Ammoniak an, statt des essigs. Salzes. Nach kurzem Aufkochen sei das Eisenoxyd und die Thonerde in flockig voluminöser, leicht auswaschbarer Form gefällt, namentlich wenn die Lösung auf 1000 Th. Wasser nur 1 Th. der

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 266. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 69. — (3) Chem. Centr. 1861, 8; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 125.

Oxyde enthält. Zur gleichzeitigen Trennung der Phosphorsäure empfiehlt Schulze, nur einen Theil des Eisenoxyds in der Siedhitze bei Gegenwart von ameisens. Ammoniak auszufällen und das Filtrat zur Trockne zu verdampfen, wo der Rest des Eisenoxyds und die Thonerde in Wasser unlöslich zurückbleiben. Das gefällte (phosphorsäure- und thonerdehaltige) Eisenoxyd wird mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen und dann der Rückstand mit Wasser behandelt, wo alle Thonerde und Phosphorsäure in Lösung geht. Die letztere wird bei Gegenwart von Weinsäure durch eine Mischung von Salmiak, Ammoniak und Magnesiasalz ausgefällt.

Eisen-, Uran- und Thonerdesalze.

F. Pisani (1) findet, dafs Eisenoxyd-, Uranoxyd- und Thonerdesalze bei Anwesenheit von Oxalsäure sich ähnlich verhalten, wie bei Anwesenheit von Weinsäure. Ein neutrales Eisenoxydsalz färbt sich bei Gegenwart von überschüssigem oxals. Ammoniak auf Zusatz von Essigsäure nicht roth und wird durch phosphors. Natron nicht gefällt; Ammoniak und Schwefelammonium fällen aber das Eisen aus. Auch durch essigs. Natron wird die Lösung nicht roth, sie giebt aber dann mit phosphors. Natron einen Niederschlag. In einer mit oxals. Ammoniak vermischten Lösung von salpeters. Uranoxyd giebt Ferrocyankalium keine rothe Fällung; in einer essigs. Uranlösung erzeugt phosphors. Natron bei Gegenwart von oxals. Ammoniak erst dann einen Niederschlag, wenn Ammoniak zugefügt wird; die Ausfällung des Urans ist unter diesen Umständen nur bei Anwesenheit von phosphors. Natron eine vollständige. Mit einem grofsen Ueberschufs von oxals. Ammoniak vermischte Thonerdesalze werden durch Ammoniak oder Schwefelammonium erst nach einiger Zeit gefällt. Erwärmen begünstigt die Fällung. Zur genaueren

(1) Compt. rend. LII, 106; Instit. 1861, 37; Rép. chim. pure III, 139; J. pr. Chem. LXXXIII, 267; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 124, 126.

Trennung des Urans vom Eisen empfiehlt Pisani, die Lösung des Uranoxyds in kohlens. Ammoniak mit einigen Tropfen Schwefelammonium zu versetzen, wodurch die kleine Menge des gelösten Eisenoxyds uranfrei ausgefällt wird.

Kobalt.

Fr. Field (1) findet, als Bestätigung früherer ähnlicher Beobachtungen von H. Rose, dafs, obwohl gefälltes Schwefelkobalt in einer concentrirten Lösung von Weinsäure oder Citronensäure kaum löslich ist, eine Lösung von kohlens. Kobaltoxydul in diesen Säuren durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird. Zink wird unter diesen Bedingungen niedergeschlagen. Enthält die Lösung neben Zink auch Kobalt (oder Nickel oder Eisenoxydul) so wird anfangs weifses Schwefelzink gefällt, dem sich dann eine gewisse Quantität der anderen Schwefelmetalle beimengt.

Kupfer.

Zur Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von Arsen, Antimon, Zinn und Wismuth im käuflichen Kupfer verfahren F. Abel und F. Field (2) folgendermafsen. Zur salpeters. Lösung des fraglichen Kupfers wird so viel salpetrigs. Bleioxyd zugefügt, dafs etwa $^1/_{40}$ vom Gewichte des Kupfers an Blei darin enthalten ist und alsdann das Gemisch mit überschüssigem Ammoniak und kohlens. Ammoniak versetzt. Der entstehende Niederschlag wird ausgewaschen und mit Oxalsäure gekocht, welche Arsen und Antimon löst, Wismuth und Blei zurückläfst. Die saure Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Etwa gefällte Spuren von Schwefelkupfer werden abfiltrirt und aus dem Filtrat Arsen und Antimon durch Säurezusatz abgeschieden. Das neben dem Blei ungelöst gebliebene Wismuth wird nach-

(1) Chem. News III, 65; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 153; Rép. chim. pure III, 187. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 290; Chem. News IV, 264; Dingl. pol. J. CLXIII, 354; Chem. Centr. 1862, 733; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 667; Rép. chim. appliquée IV, 29.

gewiesen, indem man den Niederschlag in Salpetersäure löst, die Lösung nahezu neutralisirt, Jodkalium zusetzt, den entstandenen Niederschlag in siedendem Wasser löst und zur Krystallisation hinstellt. War nur spurenweise Wismuth zugegen, so ist das krystallisirende Jodblei orange gefärbt, war mehr vorhanden, so hat es eine rothe bis braune Farbe. Abel und Field bemerken auch, daſs arsenhaltiges Kupfer beim Kochen mit Salzsäure Arsenwasserstoffgas entwickelt.

Silber. Ch. W. Elliot und F. H. Storer (1) haben zur Trennung und Bestimmung des Bleigehaltes in Silbermünzen (vgl. den Bericht über techn. Chemie) folgendes Verfahren angewandt : die Legirung wird in reiner Salpetersäure gelöst und, ohne etwa ungelöst Bleibendes zu trennen, zuerst mit Ammoniak übersättigt, dann mit Salpetersäure angesäuert und unter Erhitzen im Wasserbade mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium, wovon ein Ueberschuſs zu vermeiden ist, gefällt. (Das gebildete salpeters. Ammoniak hindert die Fällung von Chlorblei.) Die vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit wird nebst den Waschwassern in einer Porcellanschale zum Syrup verdampft, dann in einem Becherglase bis zur völligen Zersetzung des salpeters. Ammoniaks erhitzt, der (salpeters. Blei und Kupfer und metallisches Gold enthaltende) Rückstand mit heiſsem Wasser, wenn nöthig unter Zusatz von wenig Salpetersäure aufgenommen, mit einem schwachen Ueberschuſs von reiner Schwefelsäure zur Trockne verdampft und dann durch stärkeres Erhitzen die freie Schwefelsäure ausgetrieben. Die trockene Salzmasse wird mit Wasser behandelt, mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure versetzt, der Niederschlag von schwefels. Blei (und Gold) nach längerer Ruhe gesammelt, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Alkohol völlig ausgewaschen, das getrocknete

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 430; Chem. News III, 318.

Filter nebst Inhalt mit einer Lösung von doppelt-kohlens. Natron 48 Stunden lang digerirt und die Schwefelsäure, aus deren Menge der Bleigehalt zu berechnen ist, dann in dem Filtrat wie gewöhnlich bestimmt. — Zur Controle kann das rückständige kohlens. Blei in verdünnter Salpetersäure gelöst und als schwefels. Salz gefällt werden.

Gold und Platin.

Nach der Angabe von A. Bechamp und C. Saintpierre (1) werden durch schwefels. Eisenoxydul oder Eisenchlorür zwar Salpetersäure (in den Salzen) und Goldchlorid, aber weder Platinchlorid noch Nitrobenzol oder analoge Nitroverbindungen reducirt. Essigs. Eisenoxydul reducirt dagegen alle diese Verbindungen, namentlich auch Platinchlorid; Antimonchlorür und Zinnchlorid werden von Eisenchlorür oder essigs. Eisenoxydul nicht reducirt, selbst in der Siedhitze. Hiernach läfst sich aus einer auch Zinn, Antimon und Platin enthaltenden Goldlösung das letztere Metall durch Eisenchlorür ausfällen, versucht man aber das Platin nun mittelst essigs. Eisenoxydul abzuscheiden, so erhält man, obwohl alles Platin reducirt wurde, stets zu wenig von diesem Metall. Bechamp und Saintpierre fanden die Ursache hiervon in dem Verhalten des Platins zu Eisenchlorid, welches letztere nach der Gleichung $Pt + 2Fe_2Cl_3 = PtCl_2 + 4FeCl$ metallisches Platin unter Bildung von Eisenchlorür auflöst. Faget (2) bemerkt hierzu, dafs nach seinen Versuchen Platinchlorid bei Abwesenheit von überschüssiger Säure in der Wärme durch schwefels. Eisenoxydul reducirt werde. Nitrobenzol werde davon auch bei Gegenwart von freier Säure unter Bildung von Anilin zersetzt.

(1) Compt. rend. LII, 757; Dingl. pol. J. CLX, 372; im Ausz. Rép. chim. pure III, 232; J. pr. Chem. LXXXIV, 382; Chem. News IV, 284. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 16; die Antwort von Saintpierre ebendaselbst 67.

Ferrocyankalium.

Nach Versuchen von E. Bohlig (1) ist das übermangans. Kali zur volumetrischen Bestimmung des Ferrocyankaliums in der rohen Schmelze nicht anwendbar, da das stets vorhandene Schwefelcyankalium in angesäuerter Lösung ebenfalls vollständig oxydirt wird (2). Er empfiehlt defshalb, die klare Lösung einer bekannten Menge der Schmelze mit kohlens. Bleioxyd bis zur Zersetzung der Schwefelmetalle zu erhitzen und das auf ein bestimmtes Volum verdünnte und angesäuerte Filtrat mittelst einer Auflösung von schwefels. Kupferoxyd (welche mit reinem Ferrocyankalium in gleicher Weise titrirt ist) so lange zu versetzen, bis die von einem Streifen Filtrirpapier aufgesaugte klare Flüssigkeit mit Eisenchlorid sich nicht mehr blau färbt.

Organische Basen. Allgemeines.

L. v. Uslar und J. Erdmann (3) beschreiben ein Verfahren zur Nachweisung fester wie flüchtiger Pflanzenbasen, welches sich darauf gründet, dafs die freien Basen in reinem, heifsem Amylalkohol sehr leicht löslich sind und dieser Lösung durch Wasser bei Gegenwart eines Alkali's gar nicht, wohl aber durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser leicht und vollständig entzogen werden können. Die zu untersuchenden Massen werden, wenn nöthig, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure 1 bis 2 Stunden bei 60 bis 80° digerirt. Die Flüssigkeit wird nun durch Leinwand abgeseiht, der Rückstand nochmals mit angesäuertem Wasser behandelt und die vereinigten, mit wenig überschüssigem Ammoniak versetzten Auszüge zur Trockne verdunstet.

(1) Aus d. polytechn. Notizblatt 1861 Nr. 6 in Chem. Centr. 1861, 389. — (2) Vgl. auch die Angabe von Péan de Saint-Gilles, Jahresber. f. 1858, 581. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXX, 121; J pr. Chem. LXXXVI, 59; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 255; Dingl. pol. J. CLXII, 228; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 13; Chem. Centr. 1862, 96; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 145; Rép. chim. pure IV, 156; J. pharm. [3] XLI, 167.

Organische Basen.

Der Rückstand wird mehrmals mit heifsem Amylalkohol ausgezogen und die Lösung sogleich durch mit Amylalkohol benetztes Filzpapier abfiltrirt. Das meist gelb gefärbte, aufser der Base Farbstoffe und Fette enthaltende Filtrat wird zur Entfernung der letzteren in einem cylindrischen Gefäfs mit salzsäurehaltigem heifsem Wasser geschüttelt und die vom aufschwimmenden Amylalkohol getrennte saure Flüssigkeit wiederholt heifs mit neuen Mengen von Amylalkohol behandelt, bis sie farblos geworden ist. Nach dem Verdampfen übersättigt man sie schwach mit Ammoniak, schüttelt wiederholt mit heifsem Amylalkohol und verdampft dann die abgehobene Lösung im Wasserbade, bis aller Amylalkohol verjagt ist. In der Regel bleibt die Base so rein zurück, dafs Reactionen damit angestellt werden können, andernfalls wird das ganze Reinigungsverfahren wiederholt. Uslar und Erdmann haben nach dieser Methode verhältnifsmäfsig geringe Mengen von Morphin, Nicotin, Coniin, Strychnin, Narcotin oder ein Gemenge von Narcotin und Morphin aus gröfseren Quantitäten von Speisebrei, faulem Fleisch oder einem Kalbsmagen abgeschieden und erkannt. Sie halten die Anwendung von Amylalkohol auch zur Darstellung organischer Basen im Grofsen für geeignet und beabsichtigen die Anwendbarkeit des Verfahrens auch für die Fälle einer Prüfung an Thieren zu unterwerfen, wo die organischen Basen im thierischen Organismus als Gift wirkten.

R. Wagner (1) beschreibt ein allgemeines Verfahren zur volumetrischen Bestimmung organischer Basen, welches sich darauf gründet, dafs die Mehrzahl der Basen (Strychnin, Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin, Anilin, Veratrin, Aconitin, Brucin, Atropin, Bebeerin) durch eine Lösung von Jodkalium (12,7 Grm. Jod im Liter) vollständig ge-

(1) Dingl. pol. J. CLXI, 40; Chem. Centr. 1861, 941; Zeitschr. anal. Chem. I, 102.

Organische Basen.

fällt werden (nicht fällbar sind Caffeïn, Theobromin, Piperin, Harnstoff) und dafs dieselben Basen auch das Jod so vollständig ausfällen, dafs das Filtrat durch Stärkekleister nicht mehr gebläut wird. Das Verfahren besteht nun darin, dafs man die Lösung der Basen, deren Menge man bestimmen will, mit überschüssiger Jodlösung versetzt und in einem aliquoten Theil des Filtrats mit unterschwefligs. Natron das überschüssige Jod ermittelt. Aus der Abnahme des Jodgehalts wird die Menge der Base berechnet. Von Wagner mit Lösungen von schwefels. Chinin und Cinchonin angestellte Versuche ergaben das Resultat, dafs eine und dieselbe Menge dieser Basen auch dieselbe Menge Jod der Jodlösung bei gleicher Concentration entzieht, es wurde aber nicht ermittelt, in welchem Gewichtsverhältnifs die Basen sich mit Jod unter diesen Umständen verbinden und ob dieses Verhältnifs bei verschiedener Concentration und in Lösungen, welche noch andere organische Stoffe enthalten, sich constant zeigt. Die Jodverbindung der organischen Basen verhält sich gegen unterschwefligs. Natron wie freies Jod.

A. Guy (1) hat eine sehr ausführliche Untersuchung veröffentlicht über die Ueberführung des in concentrirter Schwefelsäure gelösten Strychnins in gefärbte Producte mit Hülfe der bekannten Oxydationsmittel, und eine vergleichende Uebersicht des Verhaltens einer grofsen Anzahl von Alkaloïden gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und übermangans. Kali u. s. w. gegeben, bezüglich welcher wir auf die Abhandlung verweisen. — Dasselbe müssen wir bezüglich einer Abhandlung von J. Erdmann (2) thun,

(1) Pharm. J. Trans. [2] II, 558, 602; III, 11, 112; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 90. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXX, 188; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 15; Zeitschr. anal. Chem I, 224; Chem. Centr. 1862, 236; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 145; J. pharm. [3] XLI, 167; Rép. chim. pure IV, 205; Rép. chim. appliquée IV, 196.

welche vergleichende Untersuchungen über die Reactionen von Morphium, Narcotin, Strychnin und Veratrin enthält.

Coniin. Reissner und Voley (1) haben eine von Ihnen ausgeführte gerichtliche Untersuchung eines Mageninhaltes beschrieben, bei welcher Sie die Anwesenheit von Coniin nachgewiesen.

Morphin. J. Lefort (2) hat einige Versuche über die Nachweisung des Morphins angestellt, aus welchen Er folgert, daſs man sich zur Entfärbung morphinhaltiger Flüssigkeit nicht der Thierkohle bedienen dürfe und daſs das Verfahren von Stas (3) zur Auffindung dieser Base, wegen ihrer Unlöslichkeit in Aether, nicht anwendbar sei. Eisenoxydsalze geben mit Morphin nur dann eine sichere Reaction, wenn letzteres als Pulver oder in concentrirter Lösung angewendet wird. Jodsäure allein ist kein sicheres Reagens auf Morphin, aber nach Zusatz von Ammoniak tritt die gelbbraune Färbung viel intensiver auf, so daſs sich in einer Lösung noch $^1/_{10000}$ der Base erkennen läſst. Trocknet man die morphinhaltige Lösung auf ungeleimtem Papier ein, so lassen sich damit die Reactionen am sichersten vornehmen. Bei längerem innerlichem Gebrauch fand Lefort das Morphin wohl im Harn, aber kaum Spuren im Schweiſs.

Cinchonin. M. Seligsohn (4) hat die von Bill (5) angegebene Reaction auf Cinchonin mit Ferrocyankalium geprüft und gezeigt, daſs man die für die Endreaction characteristischen gelben Krystalle auch ohne Anwendung von Wärme erhalten kann, wenn man nur die in der Kälte auf Zusatz einer Lösung von Ferrocyankalium zu einer Lösung von Cinchonin entstehenden gelben flockigen Niederschläge

(1) Arch. Pharm. [2] CVII, 257; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 396. — (2) J. pharm. [3] XL, 97; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 134. — (3) Jahresber. f. 1851, 640. — (4) Aus der medicin. Centralzeitung 1861, XXX. Jahrg., 17. Stück, S. 129 in Chem. Centr. 1861, 231; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 89. — (5) Jahresber. f. 1858, 631.

einige Zeit sich selbst überläfst. Die Krystalle bestehen aus langen Prismen, welche sich nicht in kaltem Wasser und Alkohol, schwer in heifsem Wasser lösen. Nach Zusatz von Salzsäure erfolgt die Lösung etwas leichter. Seligsohn giebt für die Krystalle die Formel $FeCy_3(C_{20}H_{12}NO)$ (1). — Nachdem sich Seligsohn überzeugt hatte, dafs sich nach der oben angegebenen Methode das Cinchonin auch im Harn leicht nachweisen lasse, machte Er Versuche über den Uebergang des Cinchonins in den Harn; nach dem Genufs von 10 Gran salzs. Cinchonin konnte Er jedoch im Harn keine Spur desselben wiederfinden.

Strychnin. F. Th. Jordan (2) hat eine Abhandlung über Strychninvergiftung und ihren Nachweis, nebst einigen Bemerkungen über die Reagentien auf Strychnin veröffentlicht. Zum Nachweis des Strychnins in einem Mageninhalt bediente sich Jordan der Methode von Stas (3) mit der einzigen Abweichung, dafs Er die mit kohlens. Natron versetzte Lösung des Alkaloïds statt mit Aether mit Chloroform schüttelte und so jenes in Lösung brachte. Bezüglich der Reactionen des Strychnins gegen Schwefelsäure und zweifach-chroms. Kali oder Bleihyperoxyd bemerkt Jordan, dafs man dabei nur eine sehr kleine Menge Schwefelsäure, entsprechend der sehr geringen Menge Alkaloïd und einen ganz kleinen Splitter von zweifach-chroms. Kali, oder eine Spur Bleihyperoxyd anwenden dürfe. Mittelst zweifach-chroms. Kali konnte Jordan noch $^1/_{50000}$ Gran Strychnin deutlich erkennen; ebenso wirkte Bleihyperoxyd, am schwächsten Ferridcyankalium. $^1/_{10000}$ Gran Strychnin in einem Tropfen Wasser gab auf Zusatz von Goldchlorid erst nach $^1/_2$ Minute eine bemerkbare Trübung und nur allmälig bildeten sich in der Flüssigkeit deutliche Kryställchen.

(1) Vgl. übrigens Dolfus' Untersuchungen im Jahresber. f. 1847-48, 618. — (2) N. Repert. Pharm. X, 156; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 131 f. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 640.

J. Reese (1) hat Versuche darüber angestellt, in wie weit Morphium die Strychninproben beeinträchtigt, und glaubt nach denselben annehmen zu dürfen, dafs der Einflufs des Morphiums auf die Verhinderung des Nachweises kleiner Mengen Strychnin in einer organischen Flüssigkeit von der relativen Menge beider Alkaloïde abhängt. Das Strychnin sei nicht nachweisbar, wenn Morphium im Ueberschufs, schwer, wenn es in gleicher Menge vorhanden. Dasselbe Ergebnifs hatten Versuche mit ganz reinen Lösungen beider Alkaloïde, wobei sich aufserdem herausstellte, dafs die überhaupt noch nachweisbare absolute Menge Strychnin um so gröfser war, je mehr relativ sich Morphium gleichzeitig in Lösung befand. So gab z. B. bei gleichen Theilen der Alkaloïde noch $^1/_{500000}$ Gran Strychnin Reaction, bei Gegenwart von 1 Th. Strychnin und 20 Th. Morphium nur $^1/_{5000}$ Gran. Ebenso erschwerte die Gegenwart des Morphiums den Nachweis des Strychnins in Vergiftungsfällen.

Caffeïn.

Verdampft man, nach Schwarzenbach (2), Caffeïn mit etwas Chlorwasser zur Trockne, so erhält man einen purpurrothen Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen goldgelb, mit Ammoniak aber wieder roth wird. Durch dieses Verhalten läfst sich das Caffeïn in dem Auszug einer einzigen Kaffeebohne erkennen.

Essigprüfung.

P. Bronner (3) empfiehlt zur Prüfung des Essigs auf seine Stärke, statt des Otto'schen Acetometers die Mohr'sche Bürette und eine in Zehntelcubikcentimeter getheilte Pipette. Als Probeflüssigkeit bedient man sich der Natronlauge oder besser der Ammoniakflüssigkeit. Bronner giebt verschiedene Vorschriften zu Probeflüssigkeiten von verschiedener Stärke, welche, wenn man 10 Grm. Essig zur Prüfung verwendet, jede Rechnung ersparen.

(1) Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIII, 146. — (2) Chem. Centr. 1861, 989. — (3) Dingl. pol. J. CLXII, 290; Chem. Centr. 1862, 48; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 252.

Am meisten empfiehlt Bronner eine Probeflüssigkeit, von welcher jeder verbrauchte Cubikcentimeter 1 pC. wasserfreier Essigsäure angiebt. Es müssen in diesem Falle 10 CC. Normalkleesäure durch 5,1 CC. (nicht 4,9, wie Bronner angiebt) der alkalischen Flüssigkeit, oder 10 CC. der letzteren durch 19,6 CC. Normalkleesäure gesättigt werden. Ist die alkalische Flüssigkeit wässeriges Ammoniak, so mufs sie 3,3817 pC. Ammoniakgas enthalten und bei 14° ein spec. Gew. von 0,9857 zeigen. Zur Erleichterung der Herstellung einer solchen Ammoniakflüssigkeit giebt Bronner eine Tabelle, welche bei vorausgesetzter Kenntnifs des spec. Gew. der Ammoniaklösung angiebt, wieviel Cubikcentimeter derselben man mit Wasser bis auf 1 Liter verdünnen müsse. Um die Procente an wasserfreier Essigsäure in Procente an Essigsäurehydrat zu verwandeln, multiplicirt man mit 1,17, und um zu erfahren, wieviel Grane reinen kohlens. Kali's ein Essig sättigt, multiplicirt man die Procente an wasserfreier Essigsäure mit 6,514, oder die Procente an Essigsäurehydrat mit 5,53. — Fresenius (1) verwendet zur Essigprüfung als Probeflüssigkeit Natronlauge, von welcher 10,2 CC. gerade hinreichen, 10 CC. Normalkleesäure so zu sättigen, dafs die Farbe der zugesetzten Lackmustinctur eben blau wird. Zur Prüfung werden 10 Grm. Essig genommen; die zur Sättigung derselben verbrauchten Cubikcentimeter, dividirt durch 2, geben alsdann die Procente an.

Alkohol.

R. Günsberg (2) hat eine mafsanalytische Methode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in alkoholischen Zuckerlösungen beschrieben, welche sich darauf gründet, dafs die beim langsamen, portionenweisen Zufügen von starkem Alkohol zu einer concentrirten wässerigen Gummilösung anfangs entstehende Trübung, welche beim Umschütteln vollständig

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 258. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIII (2. Abth.), 567; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 677.

verschwindet, erst wieder bleibend eintritt, wenn die Flüssigkeit einen bestimmten Alkoholgehalt enthält. Bezüglich der Ausführung und der mitgetheilten Controlversuche der Methode verweisen wir auf die Abhandlung.

Bier, Wein.

A. Vogel (1) beschreibt das von Ihm befolgte Verfahren, Bier oder Wein auf ihren Gehalt an nicht flüchtigen Stoffen zu untersuchen. Die genannten Flüssigkeiten werden, wie die Milch (2), in einem trockenen Luftstrom verdunstet und der Rückstand gewogen.

Milchprüfung.

v. Baumhauer (3) hat eine umfassende Arbeit über die Milch veröffentlicht. In dem ersten Abschnitte derselben zeigt Er, dafs es unmöglich ist, durch Bestimmung des spec. Gew. der Milch und durch die Bestimmung des Rahmgehaltes, mittelst des Cremometers oder Lactoscops mit einiger Sicherheit über den Grad der Verfälschung, sei es durch Entrahmung oder Wasserzusatz, zu urtheilen. Auch die von einigen Chemikern vorgeschlagene sichere Ermittelung *eines* Bestandtheils der Milch, um daraus das Mafs der Milchverfälschung abzuleiten, wie die alleinige Bestimmung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile sind unzureichend, obgleich die letztere Methode bei gleichzeitiger Bestimmung des Fettgehaltes und in zweifelhaften Fällen des Milchzuckers und Käsegehaltes von Baumhauer als die einzige sichere Probe auf Abrahmung oder Verfälschung der Milch mit Wasser betrachtet werden mufs. — In einem zweiten Abschnitte seiner Untersuchung bespricht Baumhauer die von Ihm angewandte Methode zur Bestimmung der in der Milch vorkommenden festen Stoffe. Das Abdampfen der Milch wird in, bis auf $^1/_2$ Cent. Abstand vom Rande mit weifsem, gut mit Salzsäure ausgezogenem und darauf geglühtem Sand (besser Pulver von farblosem Quarz) gefüllten Papierfiltern vorgenommen,

(1) Aus N. Rep. Pharm. IX, 241 in Chem. Centr. 1861, 48. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 677. — (3) J. pr. Chem. LXXXIV, 145, 157, 167; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 259; Rép. chim. pure IV, 265.

Milchprüfung.

welche durch einen besonderen Träger freihängend gehalten werden, so dafs die ganze Oberfläche des Papiers der Luft blofsgestellt ist. Der Träger mit den Filtern wird in einer eigens construirten Trockenkammer einem trockenen Luftstrom ausgesetzt. Zur Ausführung der Milchanalyse werden die mit Sand gefüllten Filter auf dem Träger in der Trockenkammer eine halbe Stunde lang auf 110° erhitzt, gewogen, alsdann von jeder der zu untersuchenden Milchsorten, die vorher auf 15° gebracht sind, 10 CC. in die Sandfilter gebracht und auf der Oberfläche des Sandes vertheilt, so dafs der äufsere Rand unbefeuchtet bleibt. Der Träger mit den Filtern wird alsdann in der Trockenkammer im Luftstrom zuerst auf 60 bis 70° (nicht höher), dann (wenn der durchgeführte Luftstrom kein Wasser mehr absetzt) nach und nach auf 105° gebracht und dabei mindestens eine halbe Stunde erhalten. Nach einstündigem Abkühlen der Filter im Exsiccator über Chlorcalcium werden sie gewogen. Die Trocknung ist immer so vollständig, dafs ein nochmaliges Erhitzen bei 105° nur selten nothwendig sein wird. Zur Bestimmung des Fettes bringt man die Filter auf mit einer Glasplatte verschliefsbare, am Abflufsrohre mit einem Quetschhahn versehene Trichter, füllt sie mit wasserfreiem Aether, läfst nach halbstündigem Stehen den Aether durch Oeffnen des Quetschhahns ab, wiederholt die Operation noch zweimal, spült die Filter einigemal mit Aether nach, trocknet sie und wägt, wo dann der Gewichtsverlust den Fettgehalt ergiebt. Zur Bestimmung des Zuckergehaltes und des Käsestoffs bringt man die Filter in die vorher gereinigten Trichter zurück und behandelt sie mit warmem Wasser auf dieselbe Weise wie mit Aether; 90 CC. Wasser genügen vollkommen, um den Zuckergehalt daraus zu entfernen. Der Käsestoff ist jedoch in Wasser nicht ganz unlöslich, so dafs bei wiederholtem Ausziehen mit Wasser die Filter noch an Gewicht verloren. Die letzte Flüssigkeit enthält jedoch keinen Zucker mehr. Die erhaltene Lösung bringt man auf 100 CC. und bestimmt

darin den Zucker durch Titrirung. Zur Aschenbestimmung der Milch verdampft man eine bestimmte Menge Milch (mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt) auf dem Wasserbade zur Trockene und glüht den Rückstand weifs. Eine nach der vorstehenden Methode ausgeführte Analyse der Eselinnenmilch ergab in einer Kanne (1 holländ. Kanne = 1 Liter): Fette 20,9; Milchzucker 61,5; in Wasser lösliche Salze 22,0; in Wasser unlösliche Stoffe 15,3; unorganische Stoffe 3,5 Grm. — Baumhauer theilt weiter eine grofse Anzahl von Analysen unverfälschter Milch mit, wobei Er auch die unter Anwendung der früher gebräuchlichen Methoden der Milchuntersuchung erlangten Resultate anführt. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dafs jede Milch (wenn die Bestimmungen nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt sind) als mit Wasser verfälscht betrachtet werden kann, wenn die Summe der festen Stoffe in einer Kanne Milch weniger beträgt als 110 Grm.; jede Milch, die nicht $^1/_5$ vom Gewicht der festen Stoffe an Butter enthält, kann als entrahmt angesehen werden.

Verfälschung flüchtiger Oele mit Ricinusöl.

H. N. Draper (1) findet in ätherischen Oelen einen etwaigen Gehalt an Ricinusöl, indem Er eine kleine Menge des ätherischen Oels bis zum Verschwinden des Geruchs verdunstet und dann den etwa bleibenden Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt. Nach beendigter Reaction trete beim Verdünnen mit einer Lösung von kohlens. Natron der characteristische Geruch der Oenanthylsäure auf.

Fette Oele.

Zur Nachweisung des Rüböls in anderen fetten Oelen versetzt R. Schneider (2) die Auflösung des zu prüfenden Oels in 2 Vol. Aether mit 20 bis 30 Tropfen einer gesättigten Lösung von salpeters. Silberoxyd in Alkohol. Nach gutem Umschütteln wird die untere Flüssigkeits-

(1) Chem. News III, 42; Pharm. J. Trans. [2] VIII, 419; Zeitschr Chem. Pharm. 1861, 152. — (2) Aus dem polytechn. Centralbl. 1861, 1229 in Chem. Centr. 1861, 750.

schichte in der Ruhe bei bedeutenderem Rübölgehalt bräunlich, dann fast schwarz; bei geringerem Gehalt erfolgt die schwarzbraune Färbung nach 12 Stunden und namentlich nach dem Verdunsten des Aethers. Mit Olivenöl, Mandelöl, Mohnöl, Sesamöl und fettem Senföl trete die Färbung nicht ein.

F. Jüngst (1) hat eine Methode beschrieben zur Bestimmung von Harzöl (durch Destillation von Colophonium erhalten) in damit verfälschten fetten Oelen. Das zu prüfende Oel wird mit etwa dem zehnfachen Volum Alkohol von 0,83 spec. Gew. ungefähr $^1/_4$ Stunde lang tüchtig durchgeschüttelt, die milchige, über der Oelschichte befindliche Flüssigkeit abfiltrirt und dann das klare Filtrat vorsichtig eingedampft, wobei das vorhanden gewesene Harzöl nach Verflüchtigung des Alkohols zurückbleibt. Die beim Schütteln einer gemessenen Menge des fraglichen Oeles mit Alkohol sich ergebende Volumverminderung des ersteren gestattet eine für die Praxis genügende quantitative Bestimmung des im fetten Oele vorhanden gewesenen leichten Harzöls.

Paraffin im Wachs.

Zur Nachweisung von Paraffin im Wachs erwärmt Landolt (2) ein nufsgrofses Stück desselben mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure bis zum Nachlafs der Gasentwickelung. Nach dem Erkalten findet sich das Paraffin auf der Säure als erstarrte durchscheinende Schichte, welche durch einmaliges Umschmelzen über rauchender Schwefelsäure farblos erhalten wird. Da das Paraffin von letzterer bei längerem Erwärmen ebenfalls angegriffen wird, so findet man bei quantitativen Bestimmungen nach diesem Verfahren den Paraffingehalt etwas zu niedrig.

Gerbsäure.

R. Handtke (3) benutzt zur volumetrischen Be-

(1) Dingl. pol. J. CLXI, 307; Chem. Centr. 1861, 891. — (2) Dingl. pol. J. CLX, 224; Chem. Centr. 1861, 412. — (3) J. pr. Chem. LXXXII, 345; Zeitschr. anal. Chem. I, 104.

stimmung der Gerbsäure eine titrirte, mit essigs. Natron und freier Essigsäure versetzte Auflösung von essigs. Eisenoxyd. Läfst man dieselbe in eine etwa $^1/_2$ pC. Gerbsäure enthaltende Lösung einfliefsen, so entsteht anfangs eine blauschwarz gefärbte Flüssigkeit und dann ein beim Umrühren sich leicht absetzender Niederschlag, dessen leicht wahrzunehmende Bildung das Ende der Operation andeutet.

Harn.

A. Vogel (1) theilt einige Versuche mit, um darzuthun, dafs durch Verdampfung des Harns in einer U Röhre mit Anwendung eines Wasserbads und trockenen Luftstroms die nicht flüchtigen Harnbestandtheile genauer bestimmt werden können, als durch Verdunstung in offenen Gefäfsen (2). Er beschreibt auch einen von Ihm construirten Apparat zur Verdampfung kleiner Mengen von Flüssigkeit im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure.

Apparate.

Fr. Rochleder (3) beschreibt die von Ihm bei der Analyse gasreicher Flüssigkeiten angewendete Vorrichtung zur Verhinderung des Entweichens eines Theils des zu bestimmenden Gases. Durchbohrt man den Kork der Flasche, welche die gasreiche Flüssigkeit enthält, mittelst eines Korkbohrers, an welchem oben eine Gasleitungsröhre und im unteren Drittel eine seitliche Oeffnung angebracht ist, so weit, bis die letztere tiefer als die untere Fläche des Korks zu stehen kommt, so tritt das Gas durch diese Oeffnung und die Gasleitungsröhre in den damit in Verbindung gesetzten Apparat ohne Verlust aus. — Ein von Rochleder zum Trocknen bei bestimmten Temperaturen benutzter Apparat besteht in einem 6″ hohen, 3″ weiten mit Oel gefüllten Kupfercylinder. In diesen taucht eine

(1) N. Jahrb. Pharm. XV, 193. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1860, 677, 706. — (3) Zeitschr. anal. Chem. I, 20 (mit Abbildung).

Apparate. engere, Quecksilber enthaltende Hülse und in letztere ein die Substanz enthaltendes Glasrohr, nebst dem Thermometer. Während des Erhitzens wird ein trockener Gas- oder Luftstrom durch das Glasrohr geleitet. — O. L. Erdmann (1) hat über die von Ihm angewandte Form eines Exsiccators Mittheilung gemacht.

J. J. Pohl (2) beschreibt einen von Ihm benutzten Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, welcher den Vortheil bietet, dafs der auch einen stärkeren Druck überwindende Gasstrom nach Belieben geregelt und unterbrochen werden kann. Er besteht in einer mit doppelt durchbohrtem Caoutschoucstöpsel versehenen Entwickelungsflasche. In der einen Oeffnung des Stöpsels steckt ein massiver, etwas schwer verschiebbarer Glasstab, welcher an seinem in die Flasche tauchenden Ende einen siebartig durchlöcherten, innen mit grober Leinwand ausgelegten und zur Aufnahme des Schwefeleisens bestimmten Beutel aus s. g. Hartcaoutschouc trägt. — Als Ersatz des Schwefelwasserstoffwassers empfiehlt Pohl für analytische Arbeiten mit Schwefelwasserstoff gesättigten 90procentigen Alkohol.

Al. Mitscherlich (3) beschreibt ein Metallbad zum Erhitzen von in Glasröhren eingeschlossenen Substanzen. Es besteht aus einem viereckigen Kasten von Schmiedeeisen, in welchen Flintenläufe der Länge nach eingelegt, in die Wandungen dicht eingepafst und mit Messingloth eingelöthet sind. Der mit Gas zu erhitzende Kasten enthält eine bei 180° schmelzende Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei und trägt im Deckel eine auf den Boden reichende, unten zugeschmolzene Glasröhre, in welcher das auf 350° reichende Thermometer befestigt ist.

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 19 mit Abbildung. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 124, nebst Zeichnung; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 314. — (3) J. pr. Chem. LXXXIII, 489, nebst Zeichnung; Zeitschr. anal. Chem. I, 54.

Der Apparat befindet sich in einem verschliefsbaren Holzverschlag; eine eingesetzte Glasplatte erlaubt die Beobachtung des Thermometers; der Gasstrom wird von aufsen regulirt. Etwaige Explosionen finden in seitlicher Richtung statt und sind gefahrlos.

Einen Gas-Reverberirofen zum Erhitzen von Platintiegeln hat Griffin (1), zu demselben Zweck dienliche Thon-Essen, welche das Aufschliefsen von Silicaten mit der einfachen Bunsen'schen Gaslampe (bei sehr starkem Gasdruck) gestatten, sowie andere Thonöfen zum Erhitzen von Schalen über der Gasflamme, hat O. L. Erdmann (2) beschrieben.

Sprengel (3) hat über einen Löthrohrapparat (atmosphärische Luft wird durch ein Wassertrommelgebläse in den inneren Theil einer Gasflamme getrieben), Schiff (4) über eine Gebläselampe einfacher Construction Mittheilung gemacht. — Ein in Laboratorien anwendbares Wassertrommelgebläse hat auch Deville (5) beschrieben.

F. Bothe (6) beschrieb einen Apparat zum (nicht continuirlichen) Auswaschen von Niederschlägen auf dem Filtrum; Levol (7) eine Vorrichtung zum Ersatz der Sicherheitsröhren. Miller (8) hat eine neue Form von Büretten; Blondlot (9) eine Modification der Mohr'schen Bürette (Verschlufs von oben durch Caoutschouc und Klemmschraube, unten ist die Röhre rund zugeschmolzen und mit einer feinen Oeffnung durchbohrt) angegeben.

Ein zur relativen Bestimmung der Intensität der Farbe von Zuckersäften geeignetes Chromoscop (es wird ermit-

(1) Pharm. J. Trans. [2] II, 578; Chem. News III, 382. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 19. — (3) Pogg. Ann. CXII, 634; Dingl. pol. J. CLX, 442; Sill. Am. J. [2] XXXII, 425. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 94; Dingl. pol. J. CLX, 441. — (5) Ann. ch. phys. [3] LXI, 17. — (6) J. pr. Chem. LXXXII, 381. — (7) Rép. chim. appliquée III, 193. — (8) Pharm. J. Trans. [2] II, 581 u. 606. — (9) J. pharm. [3] XL, 31; Zeitschr. anal. Chem. I, 57, mit Bemerkungen von Fresenius.

Apparate. telt, eine wie tiefe Schicht einer aus Invert-Zucker durch Kochen mit kohlens. Natron dargestellten, gefärbten Normallösung mit einer constanten Schichte der zu prüfenden Flüssigkeit übereinstimmende Färbung zeigt) hat Stammer (1) beschrieben.

(1) Dingl. pol. J. CLIX, 341.

Technische Chemie.

Allgemeines.

Schunk, Roscoe und Smith haben einen statistischen Bericht über die Fabrikation chemischer Producte in Süd-Lancashire veröffentlicht (1).

Metalle und Legirungen. Platin.

H. Sainte-Claire Deville und Debray haben, durch die russische Regierung veranlafst, Ihre frühere Arbeit über die Platinmetalle durch ein gründliches Studium der Metallurgie des Platins und Iridiums vervollständigt. (2) Wir theilen aus dieser gehalt- und umfangreichen Abhandlung, in welcher die Verfasser über die Bearbeitung der Platinerze auf trockenem Wege, sowie nach einem gemischten Verfahren, ferner über die Schmelzung und Affinirung des rohen Platins und über die Darstellung des Iridiums berichten, das Wesentliche, soweit zum Verständnifs nicht Abbildungen erforderlich sind, hier im Auszuge mit.

Die von Deville u. Debray bearbeiteten Erze hatten die im Jahresber. f. 1859, S. 767, Nr. 12 angegebene Zusammensetzung. Die Bestimmung des Gehaltes an Platin (Rhodium und Iridium) geschah theils durch Zusammenschmelzen des Erzes mit dem gleichen Gewichte Blei und

(1) Aus Chem. News IV, 156 in Dingl. pol. J. CLXII, 277. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXI, 5.

Platin. dem anderthalbfachen Gewichte Bleiglätte und Cupelliren der gebildeten Legirung, theils nach dem folgenden Verfahren, welches Deville und Debray für das sicherste halten. 100 Grm. des Erzes werden, mit 100 Grm. Bleiglanz innig gemengt, in einem irdenen Tiegel zum heftigen Rothglühen, dann, nach Zusatz von 50 Grm. Frischblei, noch stärker erhitzt. Es bildet sich eine Legirung von Platin (Iridium, Rhodium) und Blei und ein Bleisubsulfuret, das durch beständiges Umrühren mittelst einer irdenen Röhre mit der Masse zu mengen ist, um seine Einwirkung auf die unangegriffenen Erztheile zu befördern. Der Eisen- und Kupfergehalt des Erzes geht in Schwefelmetalle über. Die Temperatur wird bis zur Goldschmelzhitze gesteigert und so lange unterhalten, bis nur noch grobe Körner von Osmium-Iridium fühlbar sind. Mittelst eines Blasebalges wird dann in den glühenden und von Zeit zu Zeit stärker zu erhitzenden Tiegel Luft eingeblasen, bis die Entwickelung von schwefliger Säure aufhört und sich dauernd Bleiglätte bildet. Man setzt nun etwa 2 Grm. Braunstein und 10 Grm. Glas zu und schmilzt zur Bildung einer wohlgeflossenen Schlacke. Der erkaltete Tiegel giebt beim Zerschlagen einen harten, brüchigen, spaltbaren, dem Wismuth sehr ähnlichen Regulus und eine die übrigen Metalle (vorwiegend Bleioxyd) enthaltende Schlacke. (Ist diese nicht völlig frei von Schwefelblei, so zeigt der Regulus eine schwarze Farbe und bietet bei der Bearbeitung Schwierigkeiten.) — Aus der so erhaltenen Legirung wird das (iridium- und rhodiumhaltige) Platin in der früher angegebenen Weise dargestellt.

Dasselbe Verfahren ist auch bei Operationen mit grössseren Mengen Erzes (bis 10 Kilogrm.) anwendbar. Zur Schonung der Tiegel, die von der Bleiglätte schnell zerfressen werden, ist es in diesem Falle vortheilhaft, die gebildeten Abstriche (Schwefelmetalle) sogleich mit einem eisernen Löffel abzuschöpfen und die eingeblasene Luft auf das mit *reiner* Oberfläche schmelzende Metall einwir-

Platin.

ken zu lassen. Sobald die Entwickelung von schwefliger Säure aufhört, wird die flüssige Legirung in Formen von Kohle gegossen und der Tiegel mit frischem Material beschickt. Zuletzt, wenn derselbe voraussichtlich nicht weiter brauchbar ist, wird die Verschlackung wie oben ausgeführt. In dem Tiegel findet sich dann nebst dem platinhaltigen Blei die ganze Menge des Osmium-Iridium's. Die Abstriche und Schlacken enthalten kleine Mengen Platin, die daraus, wie unten angegeben, zu gewinnen sind.

Die Cupellirung der Platin-Bleilegirung kann nach zwei Methoden ausgeführt werden. Nach der ersten, bei welcher die geschmolzene Bleiglätte im Maſse ihrer Bildung abfliefst, wird die Legirung in einer eisernen, mit Knochenasche ausgefüllten Capellenform, die mit einem Röstscherben überdeckt ist, durch ein Gebläse von Leuchtgas und Luft erhitzt, bis sie schwer schmelzbar geworden ist, worauf sie in Formen gegossen wird. Sie enthält dann noch etwa 28 pC. Blei. Durch „*Rösten*" in einer Knochenaschencapelle im Muffelofen wird der gröſsere Theil des Bleies entfernt, so daſs schwammiges Metall (mit 5-7 pC. Blei) zurückbleibt, das schlieſslich vor dem Knallgasgebläse eingeschmolzen wird.

Nach der zweiten Methode wird eine poröse Knochenaschencapelle auf einem mit Coaks gefüllten Tiegel, der am Boden durchlöchert ist, befestigt und mit einer Muffel bedeckt, in deren unterm Boden eine Oeffnung angebracht ist, in welche die Capelle genau einpaſst. Während dieser Apparat in einem gutziehenden Ofen oder durch die Flamme eines benachbarten zum Glühen erhitzt wird, treibt man mittelst eines Blasebalges einen Luftstrom auf das geschmolzene Metall; die gebildete Bleiglätte durchdringt die Capelle, und flieſst, in dem Tiegel reducirt, als Blei ab. (Die Muffel muſs mit einer Oeffnung versehen sein, durch welche die osmiumhaltigen Bleioxyddämpfe in den Schornstein entweichen können.) Das Abtreiben

Platin. kann in diesem Apparate so lange fortgesetzt werden, bis schwammiges, zum Einschmelzen geeignetes Metall zurückbleibt.

Auch für Operationen im gröfsten Mafsstabe wandten Deville u. Debray im Wesentlichen dasselbe Verfahren an; das Aufschliefsen führten Sie theils in Graphittiegeln, theils in einem Reverberirofen, dessen Sohle mit Knochenasche ausgefüttert war und welcher 30 Kilogrm. Platinerz fafste, aus. Nach beendigter Cupellirung wird die bei derselben erhaltene Bleiglätte, in welcher einzelne Körner der Platin-Bleilegirung enthalten sein können, wieder in den noch glühenden Ofen gebracht und unter Zusatz einiger Stücke Gaskohle eingeschmolzen, wonach der ganze Platingehalt in dem reducirten Blei concentrirt ist.

Deville u. Debray geben noch an, wie die Cupellirung der Legirung zur Bestimmung ihres Platingehaltes sich im Kleinen (in einer Knochenaschencapelle, die auf einer Holzkohle disponirt ist) ausführen läfst und beschreiben ein Wassertrommelgebläse, das den erforderlichen Luftstrom liefert.

Das Schmelzen des cupellirten und gerösteten, noch bleihaltigen Platins mittelst eines Gebläses von Leuchtgas und Luft empfehlen Dieselben in einem ersten Kalkofen nur soweit fortzusetzen, bis die Flamme nicht mehr erheblich grün gefärbt erscheint und der Osmiumgeruch fast verschwunden ist. (Zweckmäfsig ist an diesem Ofen eine als Kamin dienende eiserne Ofenröhre angebracht, welche zuerst horizontal, dann aufwärts gerichtet ist und worin sich die verflüchtigten und mechanisch fortgerissenen Metalle [Gold, Silber, Palladium, Platin] nebst Bleiglätte ansammeln.) Das Metall wird dann in Formen von Gaskohle ausgegossen und in einem neuen Kalkofen vollständig affinirt. Die imprägnirten Theile der Kalköfen liefern, dem Zerfallen überlassen und sodann abgeschlämmt, noch Platinkörner, die durch Digestion mit Salzsäure rein erhalten werden.

Platin.

Um aus den bei diesen Schmelzarbeiten erhaltenen, an Platin reicheren Abfällen, wie Abstriche, Schlacken, Capellenböden u. s. w. das Platin zu gewinnen, werden dieselben mit Sand, Kohle und soviel Bleiglätte eingeschmolzen, dafs die entstehende Legirung auf 1 Th. Platin mindestens 3 Th. Blei enthält. Deville u. Debray führen diese Operation in zwei gleichgrofsen, in einander gesetzten hessischen Tiegeln aus, von denen der obere, zur Aufnahme der Mischung und zur Reaction bestimmte am Boden durchlöchert ist, so dafs die flüssigen Producte in den unteren gelangen, in welchem sich das Metall ansammelt, während die Schlacke durch die Schnauze überfliefst. — Platinarme Abfälle, wie Tiegelfragmente, Theile der Oefen, Kehricht werden, in nufsgrofse Stücke zerschlagen, mit dem gleichen Gewichte Glas und wenig Kalk und Flufsspath in einem kleinen Schachtofen eingeschmolzen. Deville und Debray erhielten hierbei platinhaltiges Blei und platinhaltiges Roheisen (Zusammensetzung: Roheisen 78,4; Platin 21,6). Letzteres wurde durch Znsammenschmelzen mit dem $6^1/_2$fachen Gewichte Bleiglätte und dem $1^1/_2$fachen Gewichte Sand (in dem Apparate der zwei Tiegel) in eine Eisenoxydulsilicatschlacke und in Platin-Bleilegirung zerlegt.

Auch das schon früher beschriebene Verfahren (1), durch directes Einschmelzen des mit 2—3 pC. Aetzkalk in Stücken gemengten Platinerzes im Kalkofen iridium- u. rhodiumhaltiges Platin darzustellen, wandten Deville und Debray sowohl zur technischen Analyse, als auch zur Verarbeitung des Erzes vom Ural an. Das bei der ersten Schmelzung resultirende Metall enthielt : Pt 91,5; Ir 6,9; Rh 0,4; Cu 0,8; Fe 0,5. Es wurde in Formen von Gaskohle ausgegossen oder durch Eingiefsen in eine 1 Meter hohe Wasserschicht gekörnt und dann durch ein zweimaliges

(1) Jahresber. f. 1859, 253.

Platin. affinirendes Schmelzen gereinigt. Zur Schmelzung und Affinirung von 1 Kilogrm. Erz (mit 80 pC. Platin) waren 400-500 Liter Sauerstoff erforderlich.

Zur Darstellung von chemisch-reinem Platin schlagen Deville u. Debray folgendes (von Ihnen nicht in gröſserem Maſsstabe geprüfte), auf das verschiedene Verhalten der Bleilegirungen der Platinmetalle bei der Cupellation gestützte Verfahren vor. — Die Platin-Bleilegirung hinterläſst, bei sehr hoher Temperatur cupellirt, eine blumenkohlähnliche Metallmasse; die Iridium-Bleilegirung giebt ein schwarzes, krystallinisches, lockeres Pulver von irids. Blei PbO, IrO_2, unangreifbar durch Salpetersäure, im heftigsten Knallgasgebläse unter Verflüchtigung des Bleioxydes metallisches Iridium hinterlassend. (Die Verbindung wurde im Wasserstoffstrom geglüht und zur Lösung des Bleies mit Salpetersäure erhitzt; nach Wiederholung dieser Behandlung blieb reines Iridium.) — Die Rhodium-Bleilegirung hinterläſst ebenfalls ein schwarzes krystallinisches Pulver, das an Salpetersäure nur wenig Blei abgiebt und im Wasserstoffstrom geglüht unter Lichtentwickelung reducirt wird. Den Bleioxydgehalt als unwesentlich betrachtend, fanden Deville und Debray für diese Substanz die Zusammensetzung des Rhodiumoxydes RhO. — Bei der Cupellation von iridium-, rhodium- und platinhaltigem Blei in hoher Temperatur bleibt demnach eine feste Masse von reinem Platin und ein lockeres, leicht mechanisch zu trennendes Pulver der genannten Verbindungen, die zur Darstellung von Legirungen dienen können.

Deville und Debray beschreiben ferner, nach Mittheilungen von Lissenko, das in der russischen Münze bis jetzt zur Scheidung des Platins angewandte Verfahren. — Das gepulverte Erz wird in Porcellanschalen mit Königswasser (auf 1 Th. Salpetersäure von 35° B. 3 Th. Salzsäure von 20° B., und zwar auf 5 Kilogrm. Erz 8 Kilogrm. Säure) einige Tage lang erhitzt und nach dem Decantiren der Lösung noch zweimal mit frischer Säure ausgezogen.

Platin.

Das schliefslich ungelöst bleibende Osmium-Iridium wird nach Wöhler's Methode verarbeitet. Die Auszüge und Waschwasser werden mit dem Waschwasser des Kalkniederschlages früherer Operationen verdünnt und mit Kalkmilch bis zur schwach sauren Reaction versetzt. (Neutralisirt oder übersättigt man, so geht eine erhebliche Menge Platin in den Niederschlag über, das gelöst bleibende Metall wird jedoch reiner.) Der Niederschlag enthält Eisen, Kupfer, Iridium, Rhodium, einen Theil des Palladiums und wenig Platin, als Oxyde; die Lösung enthält einen Theil des Palladiums und Spuren der anderen Platinmetalle, vorwiegend jedoch Chlorplatincalcium. Der Niederschlag wird mit Wasser abgewaschen, die vereinigten Lösungen (zuletzt in Platingefäfsen) zur Trockene verdampft und geglüht. Das Glühproduct wird mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt und das zurückbleibende Platin durch Glühen und Pressen verarbeitet. — Der noch kleine Mengen von Platin enthaltende Kalkniederschlag wird durch Schwefelsäure zersetzt und aus dem Filtrate der gröfsere Theil des Platins als Ammoniumdoppelsalz gefällt; aus der Mutterlauge schlägt man durch Digestion mit metallischem Eisen die noch gelösten Platinmetalle nebst Kupfer nieder, entzieht dem gefällten Metallgemenge durch Schwefelsäure bei Luftzutritt Kupfer und Eisen, behandelt den Rückstand mit Königswasser und fällt aus der Lösung durch Chlorammonium die Doppelchloride des Iridiums und Platins. Der beim Glühen derselben bleibende Schwamm wird mit schwachem Königswasser ausgezogen und diese Lösung der Behandlung mit Kalkmilch unterworfen. — Das Platin wird nach dieser Methode vollständiger gewonnen, als durch die Fällung mit Salmiak; doch ist es weniger rein. (Deville u. Debray fanden für die Zusammensetzung der russischen Rubel : Pt 97; Ir 1,20; Pd 0,25; Rh 0,50; Cu 0,40; Fe 1,55; Summe 100,90.)

Platin.

Deville und Debray schlagen ein neues „gemischtes" Verfahren vor, das im Wesentlichen darin besteht, die Erze mit Königswasser zu erschöpfen, den Abdampfrückstand zu glühen und das Platin dann von den übrigen, nur in Oxyde verwandelten Metallen mechanisch zu scheiden. — Zur Analyse der Platinerze nach diesem Verfahren werden 50 Grm. des Erzes mit Königswasser erschöpft und der unlösliche gewaschene Rückstand (Osmium-Iridium und Sand) gesammelt, geglüht und mit der Filterasche gewogen. Die saure Lösung wird mit 10-12 Grm. concentrirter Schwefelsäure in einem tarirten Porcellantiegel verdunstet und bei 120°-150° getrocknet, wonach man den Tiegel (in einen irdenen eingesetzt) einige Zeit zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Gewicht des Tiegels nebst Inhalt (Platin, Palladium, Iridiumoxyd, Rhodiumoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd) bestimmt, und durch Waschen mit Wasser und Decantiren die Oxyde abgeschieden, wonach die Wägung des wieder getrockneten Tiegels das Gewicht des Platins und Palladiums giebt; das Palladium kann durch Salpetersäure extrahirt werden. — Aus den abgeschlämmten Oxyden werden durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure Eisenoxyd und Kupferoxyd gelöst und wie gewöhnlich geschieden und bestimmt, wonach der Rückstand die Menge des Iridiums und Rhodiums repräsentirt. Deville und Debray geben an, nach diesem Verfahren das reinste Platin erhalten zu haben. — Für die Verarbeitung gröfserer Mengen empfehlen Deville und Debray, die Lösung in Gefäfsen von Platin-Iridiumlegirung (mit 25-30 pC. Iridium) vorzunehmen, welche der Einwirkung des Königswassers widerstehen, wenn sie, nach einem ersten Contacte mit der Säure, wiederholt gehämmert wurden; sie sind dann mit einer unangreifbaren (Iridium?) Schichte überzogen und würden die Behandlung mit Säure unter höherem Druck (nach

Platin.

Dullo's Verfahren) (1) gestatten. — Die Lösung wird zur Trockene verdampft, der Rückstand bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt und dann in irdenen oder Platingefäßsen, die mit einem Röhrenansatz versehen sind, um die Gase abzuleiten und mitgerissene Metallpartikeln zurückzuhalten, geglüht. Das Glühproduct wird wie angegeben behandelt; das Platin wird eingeschmolzen; die eisen- und kupferfreien Oxyde des Iridiums und Rhodiums werden zur Reduction und um die Metalle in dichtem Zustande zu erhalten, im Kohlentiegel heftig geglüht. Diese letzteren sind zu Legirungen mit Platin verwendbar.

Zur Darstellung von reinem oder legirtem Iridium aus der von der russischen Münze unter der Bezeichnung „Iridiumoxyd" zu beziehenden Substanz (einem nicht ganz gleichförmigen Gemenge, worin das Iridium als Oxyd, das Platin als Metall enthalten ist und für dessen mittlere Zusammensetzung gefunden wurde :

Flüchtige Substanzen (und Sauerstoff)	28,0
Lösliche Salze (NaCl, $CaOSO_3$)	12,0
Platin	3,8
Rhodium	1,8
Palladium	0,4
Kupfer	0,6
Eisen	0,7
Iridium und Verlust	52,7)

wandten Deville und Debray folgendes Verfahren an. Die Substanz wird im Kohlentiegel geglüht, der Rückstand mit kochendem Wasser gewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure bis zu deren Siedepunkt erhitzt. Durch Waschen mit Wasser werden dann alle löslichen Salze, sowie der Kupfer- und Eisengehalt entfernt. Ist der Platingehalt bekannt und beabsichtigt man die Darstellung einer Legirung, so wird das gewaschene Metall (um demselben eine compacte Beschaffenheit zu geben) zum Weifsglühen erhitzt und dann vor dem (Wasserstoff-)

(1) Jahresber. f. 1859, 256.

Knallgasgebläse eingeschmolzen. — Um reines Iridium zu erhalten ist das mit Schwefelsäure behandelte getrocknete Metallpulver mit Königswasser zu digeriren, wobei der gröfste Theil des Iridiums (mit Spuren von Rhodium) zurückbleibt. Aus der Lösung werden Platin und Rhodium nach früher beschriebenen Methoden (1) vom Iridium geschieden.

Deville und Debray beschreiben zuletzt noch die Affinirung gröfserer Mengen Platins durch Schmelzen, welche sie auf gemünztes Platin, auf die natürliche Legirung (durch directes Ausschmelzen der Erze erhalten) und auf cupellirtes Platin anwandten. (In einer Stunde wurden 16 Kilogrm. gemünztes Platin und hierauf in dem schon heifsen Ofen 14,2 Kilogrm. iridiumhaltiges in 20 Minuten geschmolzen. Der Gufs des Platins gelingt in derselben Weise und ebenso leicht wie bei Gufseisen, in Formen von Sand.) Da diese Operation im Wesentlichen mit der früher beschriebenen (2) übereinstimmt und nur in Bezug auf die in der Abhandlung ausführlich mitgetheilte Construction und die Dimensionen des Kalkofens abweicht, so müssen wir hier, wie bezüglich der Apparate überhaupt, auf das Original verweisen.

Gold; Silber.

Nach einem für Mac-Culloch (3) in England patentirten Verfahren zur Extraction von Gold, Silber und Kupfer aus schwefelhaltigen und anderen Erzen werden diese gepulvert, mit Kohle, organischer Substanz und Thon gemengt, in Ziegelform gebracht und gebrannt, wonach die Trennung der reducirten Metalle durch Schlämmen oder mittelst Quecksilber geschehen soll. Kustel (4) hat die Unbrauchbarkeit dieses Verfahrens für Silber, insofern dies Metall (beim Rösten schwefel-

(1) Jahresber. f. 1859, 245. — (2) Jahresber. f. 1859, 248 ff. — (3) Aus Repert. of Patent Inventions Decbr. 1860, 457 in Dingl. pol. J. CLIX, 212. — (4) Aus berg- und hüttenmänn. Zeitung 1861, Nr. 14 in Dingl. pol. J. CLX, 157.

Gold; Silber.

haltiger Erze) gröſstentheils in schwefelsaures Salz übergeht, besprochen und über andere in Californien gemachte Versuche zur Extraction des Silbers berichtet.

Patera's neues Verfahren (1) zur Extraction des Silbers aus den Erzen von Joachimsthal, auf welche wegen ihres Gehaltes an Arsen, Kobalt und Nickel das Amalgamirverfahren nicht anwendbar ist, besteht nach einer Mittheilung Vogel's (2) darin, diese Erze mit Kochsalz und Eisenvitriol gemengt, unter Zuleitung von Wasserdampf im Flammenofen zu rösten, dem Röstproducte durch eine Lösung von unterschwefligs. Natron das Chlorsilber zu entziehen und den Silbergehalt dieser Auflösung durch Schwefelnatrium zu fällen, wonach das gefällte Schwefelsilber durch Schmelzen mit Eisen zerlegt wird.

Ueber eine neue Methode zur Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz liegt eine Mittheilung vor (3), nach welcher der Bleiglanz mit 1 pC. Chlorblei und 10 pC. Kochsalz eingeschmolzen wird. Die geschmolzene Masse besteht aus einer unteren Schichte von silberfreiem Schwefelblei und einer oberen von Kochsalz mit Chlorsilber und dem Ueberschuſs von Chlorblei, aus welcher dann nach bekannten Methoden silberhaltiges Blei abgeschieden und der Cupellation unterworfen wird.

Aus den gold- und silberhaltigen Lösungen, die zu Photographieen gedient haben, fällt Peligot (4) diese beiden Metalle durch Zinkblech, digerirt das Metallpulver mit verdünnter Schwefelsäure, und schmilzt es, nach dem Auswaschen, mit Soda und Borax ein. Gold und Silber werden dann durch Salpetersäure geschieden.

(1) Vgl. dessen frühere Methode Jahresber. f. 1853, 774. — (2) Aus österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1860, N. 11 in Dingl. pol. J. CLX, 156. — (3) Aus Chem. News 1860, 239; Dingl. pol. J. CLIX, 156; Rép. chim. appliquée III, 232. — (4) Rép. chim. appliquée III, 118; Dingl. pol. J. CLXI, 114.

Kupfer.

Ueber das Affiniren der Metalle und insbesondere des Kupfers mittelst Natrium, von welchem $^1/_{1000}$ genügen soll, um Arsen, Antimon, Wismuth, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff und Silicium abzuscheiden, hat Tissier (1) eine vorläufige Mittheilung gemacht.

Nach einem von Michell (2) beschriebenen Verfahren zur Gewinnung des Kupfers aus armen, arsensäurehaltigen Erzen wird der salzs. Auszug derselben mit einer Lösung von Eisenchlorür (wie sie sich bei der Fällung der Kupferlösung durch Eisen bildet) zum Sieden erhitzt, um das Arsen (theilweise) als arsenigs. Eisenoxyd abzuscheiden. Aus der Lösung wird das Kupfer mit dem Rest des Arsens durch Eisen gefällt.

Dachne (3) hat sich eine Methode patentiren lassen, wonach man das schwefelfreie (oder wenn kiesig durch Rösten entschwefelte) Kupfererz mit etwa 5 pC. Eisenvitriol so lange gelinde röstet, bis das Eisen vollständig in Oxyd übergegangen ist. Der gebildete Kupfervitriol wird ausgelaugt und das Kupfer durch Eisen abgeschieden.

Antimon.

Zur Gewinnung von Antimon aus Schwefelantimon, armen Erzen und Schlacken hat L. Keſsler (4) ein Verfahren vorgeschlagen, das im Wesentlichen darin besteht, auf nassem Wege Schlippe'sches Salz zu erzeugen und dieſs durch Schmelzen mit Eisen zu zerlegen. Man soll hiernach eine Mischung von Grauspieſsglanzerz, Schwefelcalcium (durch Reduction von schwefels. Kalk mit Kohle

(1) Compt. rend. LII, 536; Dingl. pol. J. CLX, 122; Instit. 1861, 105; J. pharm. [3] XXXIX, 331; J. pr. Chem. LXXXIV, 59; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 249. — (2) Aus dem Mining Journ. 1860, 686 durch Wochenschrift des schles. Vereins für Berg- und Hüttenwesen 1861, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CLX, 31. — (3) Aus Wochenschrift des schles. Vereins für Berg- und Hüttenwesen 1861, Nr. 33 in Dingl. pol. J. CLXI, 394. — Terreil (Compt. rend. LII, 1275; Rép. chim. appliquée IV, 63) hat mehrere auf Cypern gesammelte, aus dem Alterthum stammende, durch einen hohen Manganoxydgehalt (31 bis 39 pC.) ausgezeichnete Kupferschlacken analysirt. — (4) J. pharm. [3] XL, 303.

erhalten), Schwefel und Kochsalz mit Wasser kochen und die erhaltene Lauge, die Fünffach-Schwefelantimon-Schwefelnatrium und Chlorcalcium enthält ($SbS_3 + 3CaS + 3NaCl + 2S = SbS_5, 3NaS + 3CaCl$), verdampfen, um das Sulfantimoniat in Krystallen zu erhalten. Die getrockneten Krystalle werden geschmolzen (wobei 2 Aeq. Schwefel verdampfen) und die Schmelze mit Eisenspähnen erhitzt, wobei sich das Antimon unter Bildung von leichtflüssigem Schwefelnatrium-Schwefeleisen abscheidet. Das metallische Eisen könne durch eine äquivalente Menge von Eisenoxyd und Kohle ersetzt werden; auch lasse sich statt desselben ein Gemenge von Kalk und Kohle anwenden, wobei etwa $^1/_3$ des Antimons in der Schlacke bleibe und durch Extraction auf nassem Wege wieder gewonnen werden könne. Durch bloſses Schmelzen des Schwefelantimons mit Kalk, Kohle und Kochsalz (als Fluſsmittel) lassen sich 55 pC. Antimon abscheiden, die antimonhaltige Schlacke kehre wieder in den Kreis der Operationen zurück. Keſsler hebt als Vorzüge dieses Verfahrens hervor : dessen Wohlfeilheit, die Anwendbarkeit auf sehr arme Erze und Schlacken, die Abscheidung des Blei's, Kupfers und Silbers, die ungelöst zurückbleiben, die Reinheit des erhaltenen Antimons von Arsen (bei der Zerlegung durch Kalk und Kohle auch von Eisen), endlich die Verwendbarkeit des Schwefelnatrium-Schwefeleisens zur Sodabereitung.

Blei. W. Elliot und F. Storer haben den (0,03 bis 0,48 pC. betragenden) Bleigehalt einiger Silbermünzen (1), sowie den Gehalt einiger Zinksorten (2) des Handels an fremden Metallen bestimmt.

Wasserstoff. Nach Deville (3) ist die Zersetzung des Wasserdampfs durch glühende Kohle der zweckmäſsigste und

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 430; Chem. News III, 318 u. 348; J. pr. Chem. LXXXIII, 268; Rép. chim. appliquée III, 152; Dingl. pol. J. CLXI, 201; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 566; Chem. Centr. 1861, 496. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 242; Dingl. pol. J. CLXI, 197. — (3) Ann. ch. phys. [3] LXI, 185.

öconomischste Weg zur Darstellung von Wasserstoff, wenn derselbe in grofsen Mengen erforderlich ist (wie beim Schmelzen des Platins) und die Beimengungen (dieses s. g. Wassergases) keinen nachtheiligen Einflufs haben. Er hat einen zu dieser Zerlegung geeigneten Apparat beschrieben.

Legirungen. Bolley (1) fand die Legirung zweier neuen schweizerischen Geschützröhren bestehend aus :

	Cu	Sn	Fe	Pb	Zn	Summe
I.	88,929	10,375	0,110	0,062	0,419	99,895
II.	89,835	9,813	0,038	0,133	0,036	99,855.

Roux (2) hat Analysen von cochinchinesischen und chinesischen Geschützen mitgetheilt.

Die Legirung eines altrömischen Metallspiegels, von grauweifser Farbe mit röthlichem Stich, auf den Bruchflächen Höhlungen zeigend, die mit ausgeschiedenem weifsem Metall gefüllt waren und vom spec. Gewicht 9,21, fand Souchay (3) bestehend aus

Cu	Sn	Pb	Summe
63,39	19,05	17,29	99,73.

Aich (4) hat sich in Belgien eine Metalllegirung patentiren lassen, die sich sowohl kalt als rothglühend bearbeiten läfst und sich durch Zähigkeit und Dehnbarkeit dem Schmiedeeisen nähert. Sie hat eine dunkle Messingfarbe, das spec. Gew. 8,37-8,40 und enthält Cu 60; Zn 38,2; Fe 1,8. Ueber die Anwendbarkeit dieses Aichmetalls, sowie eines ähnlichen Sterrometalls hat de Paradis (5) berichtet.

Ruolz und de Fontenay (6) haben eine silberähn-

(1) Aus schweizer. pol. Zeitschr. 1861, VI, 97 in Dingl. pol. J. CLXII, 76. — (2) Compt. rend. LII, 1046; J. pr. Chem. LXXXV, 512. — (3) J. pr. Chem. LXXXII, 275; Dingl. pol. J. CLIX, 463; Chem. Centr. 1861, 496. — (4) Aus Armengaud's Genie industr. 1861, März, 126 in Dingl. pol. J. CLX, 34; Rép. chim. appliquée III, 233. Dieses Aichmetall ist seiner Zusammensetzung nach identisch mit Gedge's Legirung Jahresber. f. 1860, 685. — (5) Dingl. pol. J. CLX, 35. — (6) Aus Cosmos 1861, t. XVIII, 618 in Dingl. pol. J. CLXI, 396.

liche Legirung (33,3 Silber, 23-30 Nickel und 37-42 Kupfer werden unter Zusatz von Phosphor und nicht genannten Flufsmitteln eingeschmolzen und die Legirung dann von Phosphor befreit) empfohlen und ihre Eigenschaften besprochen.

Ueber ein in England übliches Zapfenlagermetall (Zn 76,14; Sn 17,47; Cu 5,60; Pb Spuren) liegt eine Mittheilung (1) vor.

Eisen und Stahl.

In Spiegeleisen von der Müsener Stahlhütte fand Weyhe (2) Fe 87,26; Mn 8,41; C 5,72; Summe 101,39.

Eyferth (3) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs die verschiedenen Zustände des Roheisens, die als graues und weifses unterschieden werden, nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, nach den Umständen der Abkühlung entstehen, sondern bereits im geschmolzenen Zustande existiren. Er betrachtet das weifse Roheisen als sämmtlichen Kohlenstoff gebunden enthaltend, das graue als eine kohlenstoffärmere Verbindung, worin der Rest des Kohlenstoffs gelöst ist. Eine Stütze für diese Anschauungsweise findet Eyferth in dem Verhalten der beiden Eisensorten gegen Zinn. Setzt man geschmolzenem grauem Roheisen etwa 25 pC. Zinn zu, so erfolgt bei der Mischung sogleich eine reichliche Ausscheidung von lockerem Graphit und sehr bald auch von Kieselsäure. Die Metallmasse scheidet sich in zwei Legirungen von verschiedener Schmelzbarkeit; beide sind spröde und zeigen vollkommen homogenen dichten Bruch. Den hier abgeschiedenen Kohlenstoff betrachtet Eyferth als nur gelöst vorhanden; die Legirungen enthalten noch gebundenen, wie der Geruch bei der Auflösung in Salzsäure zeigt. Mit geschmolzenem weifsem Gufseisen, bezüglich dessen die Beobachtungen noch un-

(1) Aus Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1861, V, 278 in Chem. Centr. 1862, 64. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 56. — (3) Aus berg- und hüttenm. Zeitung 1861, Nr. 14 in Chem. Centr. 1861, 461.

Eisen und Stahl.

vollständig sind, bewirkt Zinn keine Ausscheidung von Graphit, auch giebt es damit keine homogene Legirung.

Nach Armstrong (1) zeigt Schmiedeeisen, welches $^1/_{500}$-$^1/_{100}$ Nickel enthält, keine Neigung, unter dem Einflufs von Erschütterungen krystallinisch zu werden. Er empfiehlt defshalb ein solches oder überhaupt Eisen, das den Magnetismus einige Zeit bewahren kann, da sich hieraus auf das Vorhandensein fremder Beimischungen schliefsen lasse, welche dem Nickel ähnlich wirken. Nach Gurlt (2) ist diese Ansicht irrthümlich; Er empfiehlt in den Fällen, wo eine solche Veränderung zu befürchten ist, nicht sehniges, sondern feinkörniges Schmiedeeisen oder Stahl anzuwenden, welche derselben nicht unterliegen.

A. Winkler (3) hat aus theoretischen Gründen die Electrolyse des geschmolzenen Roheisens zur Abscheidung von Kohle, Silicium, Phosphor und Schwefel vorgeschlagen; andererseits hatte Fleury (4) schon früher den Versuch mit einem inducirten Strom und unter Einleiten von Ammoniakgas ausgeführt und über dessen günstigen Erfolg später Mittheilung gemacht, welche Winkler (5) zu erneuten Vorschlägen veranlafst hat.

A. Müller (6) hat Verbesserungen in Bessemer's Verfahren zur Fabrikation von Stahl aus Roheisen vorgeschlagen und Fairbairn (7) eine neue Construction des Bessemer'schen Apparates beschrieben.

Eaton (8) ist in England ein Verfahren patentirt

(1) Aus polyt. Notizblatt 1861, 45 in Rép. chim. appliquée III, 230. (2) Aus d. Berggeist in Dingl. pol. J. CLX, 131. — (3) Dingl. pol. J. CLXI, 305. — (4) Aus Mining Journ. 1861, Nr. 1329 durch berg- und hüttenmänn. Zeitung 1861, Nr. 47 in Dingl. pol. J. CLXII, 314; ferner Dingl. pol. J. CLXII, 427. — (5) Dingl. pol. J. CLXIII, 188. — (6) J. pr. Chem. LXXXII, 496; Dingl. pol. J. CLX, 291. — (7) Aus Iron: its history, properties and processes of manufacture; by W. Fairbairn, Edinburgh, Adam and Charles Black in Dingl. pol. J. CLXI, 127. — (8) Aus Repertory of Patent Invent. 1861, Jan., 70 in Dingl. pol. J. CLIX, 371.

worden, Stahl durch Glühen von Gufseisen mit kohlens. Natron zu erzeugen.

Nach Carré (1) läfst sich die krystallinische Beschaffenheit, welche Stäbe von Schmiedeeisen bei der Cementation in Folge der lange dauernden Einwirkung der Hitze leicht annehmen und welche für bereits geformte Gegenstände nicht durch Bearbeitung aufgehoben werden kann, leicht auf die Weise beseitigen, dafs man die aus dem Cementirkasten genommenen Stäbe möglichst schnell bis zur höchsten Temperatur erhitzt, der sie ausgesetzt waren und sie dann langsam an der Luft erkalten läfst. Diese Operation ist vor dem Härten vorzunehmen.

Säuren; Alkalien; Salze. Schwefelsäure.

Ueber die Bereitung der Schwefelsäure aus Kiesen in der Provinz Namur liegt eine Mittheilung vor (2). Die Concentration der 60grädigen Schwefelsäure wird dort, wie nach dem oben angeführten Berichte von Schunck, Roscoe und Smith auch fast überall in England, nicht mehr in Platinblasen, sondern in Glasgefäfsen ausgeführt.

Petrie (3) hat einen Apparat zur Erzeugung der Schwefelsäure beschrieben, der die Bleikammern ersetzen soll. (Mit Quarzkörnern gefüllte Cylinder von Steinzeug, in welche die gemengten Gase einströmen und worin sie mit salpetersäurehaltigem Wasser zusammentreffen.) Wir müssen auf die durch Abbildungen erläuterte Abhandlung verweisen.

Phosphorsäure.

Neustadtl (4) empfiehlt, die Phosphorsäure im Grofsen durch Zerlegung des phosphors. Baryts darzustellen.

(1) Compt. rend. LII, 799; Dingl. pol. J. CLX, 298. — (2) Aus Bullet. de la société d'encour., Juillet 1860 durch polytechn. Centralbl. 1861, 1282 in Chem. Centr. 1861, 761. — (3) Aus Armengaud's Génie industriel Sept. 1861, 128 in Dingl. pol. J. CLXII, 207. — (4) Dingl. pol. J. CLIX, 441; Chem. Centr. 1861, 329; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 275; J. pharm. [3] XXXIX, 478.

Die gepulverte Knochenasche (1 Th.) wird mit 4 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. bis zur Lösung digerirt und der klar abgegossenen Flüssigkeit dann eine kochende Lösung von $1^1/_2$ Th. (wasserfreiem) schwefels. Natron zugesetzt. Der ausgeschiedene Gyps wird dann abgepreſst, die saure Lösung wird in der Siedehitze mit kohlens. Natron gesättigt und von dem entstandenen Kalkniederschlage abfiltrirt. Aus dieser nur noch Alkalisalze enthaltenden Lösung werden Phosphorsäure und Schwefelsäure durch Chlorbayrum gefällt und die Phosphorsäure durch Digestion des wohlgewaschenen Niederschlags mit 1 Th. Schwefelsäure von 1,71 spec. Gew. und 3 Th. Wasser abgeschieden.

Chlor und Salzsäure.

Laurens (1) empfiehlt zur Darstellung von Chlor, krystallisirtes Kupferchlorid, mit der Hälfte seines Gewichtes Sand gemengt und völlig ausgetrocknet, in einer irdenen Retorte auf 250° bis 300° zu erhitzen. Das rückständige Kupferchlorür wird durch Aussetzen an die Luft unter Zusatz von Salzsäure wieder in Chlorid verwandelt.

Pelouze (2) hat auf die vielleicht zur Darstellung der Salzsäure benutzbare Zersetzbarkeit des Chlorcalciums durch Wasserdampf in der Rothglühhitze aufmerksam gemacht.

Salmiak.

Crace Calvert (3) hat ein verbessertes Verfahren bei der Sublimation des Salmiaks beschrieben, das zugleich ein eisenfreies Product liefert. Der rohe Salmiak wird mit 5 pC. sauren phosphors. Kalks oder mit 3 pC. phosphors. Ammoniaks gemischt, oder die Lösung desselben mit der entsprechenden Menge von saurem phosphors.

(1) Rép. chim. appliquée III, 110; Chem. News IV, 246; Dingl. pol. J. CLXII, 286. Die Redaction des polytechn. Journ. bemerkt hierzu, daſs dieſs Verfahren schon 1855 von A. Vogel angedeutet worden ist, Dingl. pol. J. CLXII, 448. — (2) Compt. rend. LII, 1267. — (3) Aus d. Technologiste Novemb. 1861, 79 durch polyt. Centralbl. 1862, 457 in Dingl. pol. J. CLXIV, 121; Chem. Centr. 1862, 250; J. pharm. [3] XL, 234.

Kalk verdampft. Das sorgfältig ausgetrocknete Gemenge wird dann in thönernen Retorten erhitzt, welche in ein System von Condensationskammern münden, deren Wandungen mit einem möglichst eisenfreien Kieselgesteine bekleidet sind. Der Eisengehalt des Salmiaks bleibt als phosphors. Salz zurück.

Soda.

Gossage (1) hat Daten zur Geschichte der Sodafabrikation geliefert und ein neues, auf die Zersetzung des Schwefelnatriums durch Kohlensäure gegründetes Verfahren angedeutet; ein solches Verfahren ist Hunt (2) bereits im Jahre 1860 für England patentirt worden; der bei der Zerlegung des Schwefelnatriums durch feuchte Kohlensäure entwickelte Schwefelwasserstoff soll zur Gewinnung von Schwefelsäure benutzt werden. — Wie calcinirte Soda von ihrem Gehalte an fremden Salzen durch Waschen mit Sodalösung befreit werden könne, hat Ralston (3) beschrieben.

Seife.

Belhommet (4) hat bei der Darstellung von Natronseife aus roher Oelsäure die Abscheidung einer gallertigen Schichte unter der fertigen Seife beobachtet, die neben theerigen Substanzen öls. Eisenoxyd, kohlens. Natron und die Natronsalze der Oelsäure, Oxyölsäure und Fettsäure enthielt. Er empfiehlt, der rohen Oelsäure vor ihrer Anwendung die Fettsäure durch Auskochen mit Wasser zu entziehen.

Bolley (5) fand in drei Proben Marseiller Seife :

	I	II	III
Fettsäuren	66,99	67,16	68,01
Gebundenes Natron	7,80	7,82	7,25
NaO, SO_3 und NaCl	4,00	1,08	1,33
Unverseiftes Fett	—	Spur	—
Wasser	21,21	23,94	23,41
	100,00	100,00	100,00.

(1) Aus Chem. News IV, 172 in Dingl. pol. J. CLXII, 283. — (2) Aus London Journ. of arts, Jahrg. 1861, 20 in Dingl. pol. J. CLXI, 377. — (3) Das Verfahren wurde 1860 für England patentirt; aus London Journal of arts, Jul. 1861, 7 in Dingl. pol. J. CLXI, 379. — (4) Rép. chim. appliquée III, 333; Dingl. pol. J. CLXII, 60. — (5) Aus schweizer. polyt. Zeitschr. 1861, VI, 96 in Dingl. pol. J. CLXII, 78; Chem. Centr. 1861, 877.

Salpeter.

Bei der Darstellung von Salpeter aus Chilisalpeter und Potasche findet Schnitzer (1) es vortheilhaft, das gebildete kohlens. Natron durch Zusatz von Kalkhydrat in Aetznatron zu verwandeln, und den durch Abdampfen erhaltenen Salpeter mit schwach salzsäurehaltigem Wasser zu waschen. Die hierbei abfallende unreine Natronlauge benutzt Schnitzer zur Darstellung von Seignettesalz aus rohem Weinstein, wonach durch Fällen des Seignettesalzes mit Salzsäure reiner Weinstein, oder durch Digestion mit eisenfreiem Gyps weins. Kalk, zur Darstellung von Weinsäure geeignet, erhalten werden kann. Die Mutterlauge des weins. Kalks liefert schwefels. Kali und Natron.

Schiefspulver.

Melsens (2) hat als Ergebnifs einer Arbeit über Schiefspulver in einer vorläufigen Mittheilung einige allgemeine Gesichtspunkte dargelegt und die Ansicht ausgesprochen, dafs der Vorgang bei der Verbrennung eines bestimmten Pulvers nicht nur von dessen Zusammensetzung, sondern auch von seiner physikalischen Beschaffenheit, seiner Masse, von der Beschaffenheit der inneren Geschützfläche und von der Gegenwart von Luft oder organischer Materie (Strohstopfen) abhänge und folglich weder ein rein chemisches Problem sei, noch durch eine allgemeine Formel ausgedrückt werden könne.

Bei der Verbrennung des Schiefspulvers unter gewöhnlichem Druck besteht der Rückstand, wie aus Bunsen's und Schischkoff's Untersuchung (3) wenigstens für eine Pulversorte bekannt ist, vorwiegend aus schwefels. und kohlens. Kali; bei der Verbrennung unter höherem Druck, in Geschützen mit Kugelladung, enthält derselbe dagegen, nach einer Angabe von Craig (4), wesentlich Schwefelkalium.

Die wiederholt bemerkte Selbstentzündlichkeit des

(1) Aus württemberg. Gewerbebl. 1861, Nr. 15 in Dingl. pol. J. CLXII, 132; Chem. Centr. 1861, 555. — (2) Instit. 1861, 192. — (3) Jahresber. f. 1857, 626. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXI; 429; Chem. News IV, 18; Dingl. pol. J. CLXI, 462.

weifsen Schiefspulvers von Augendre (1) ist von der Redaction des polytechnischen Journals (2), der Einflufs der Bereitungsweise auf die Entzündlichkeit von F. Hudson (3) besprochen worden; über die Darstellung des bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Stärke entstehenden explosiven Körpers und dessen Anwendbarkeit als Schiefspulver hat Uchatius (4) eine vorläufige Mittheilung gemacht.

Zündhölzer.

Wiederhold (5) hat sich die Darstellung phosphorfreier Zündhölzer zur Aufgabe gemacht, und das Ergebnifs seiner Versuche in einer umfangreichen Abhandlung, die sich im Auszug nicht wiedergeben läfst und auf die wir defshalb verweisen müssen, beschrieben.

Basisches Chlorblei.

Brumlen (6) hat über die Darstellung des basischen Chlorblei's (das als Ersatzmittel für Bleiweifs dient) aus basisch-essigs. Bleioxyd Mittheilung gemacht.

Schwefelkies.

Anthon (7) hat eine Methode zur Analyse des Schwefelkieses (8) veröffentlicht, die nichts Neues bietet. — Die Menge von Schwefel, welche sich aus Schwefelkiesen durch Erhitzen gewinnen läfst, bestimmt Anthon durch Destillation in einer besonders vorgerichteten und in der Abhandlung beschriebenen Glasröhre; auch hat derselbe

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 694 bezüglich der Zusammensetzung. — (2) Dingl. pol. J. CLXI, 317. — (3) Aus Chem. News IV, 105, 149 in Dingl. pol. J. CLXII, 156. — (4) Dingl. pol. J. CLXI, 146. — (5) Dingl. pol. J. CLXI, 221, 268; Chem. Centr. 1861, 696, 710. — (6) Aus dem Mining Journal durch Breslauer Gewerbeblatt 1861, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CLIX, 238; Chem. Centr. 1861, 320. — (7) Dingl. pol. J. CLXI, 115; Zeitschr. anal. Chem. I, 111. — (8) Die vollständige Entschwefelung des Schwefel-Eisens, -Kupfers, -Zinks und -Calciums kann nach Brunfaut (aus der berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1861, Nr. 48 in Dingl. pol. J. CLXII, 372) durch Ueberleiten von überhitztem Wasserdampf, dann von erhitzter atmosphärischer Luft über das mit 10 pC. Coaks gemengte und im Schachtofen erhitzte Material erreicht werden; auch beschreibt derselbe, wie durch Zusammenleiten des feuchten Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure, die bei dieser Röstung successiv entwickelt wurden, sämmtlicher Schwefel zu gewinnen ist.

ein auf die Verschiedenheit der specifischen Gewichte gegründetes Meſsverfahren angegeben, um in quarzigen Kiesen, in welchen keine anderen Schwefelmetalle vorkommen, den Gehalt an Schwefelkies rasch annähernd zu ermitteln.

Mörtel.

F. Kuhlmann (1) hat die folgende, auf den früher (2) von Ihm besprochenen oxydirenden Eigenschaften des Eisenoxydes beruhende Darstellung eines Cementes beschrieben. Gleiche Theile des Rückstandes vom Auslaugen der Soda, so wie er aus den Auslaugekästen kommt und des Rückstandes von der Röstung der Schwefelkiese (zur Schwefelsäurefabrikation) werden gemahlen und in einen homogenen Teig verwandelt, aus welchem sich Ziegeln, architectonische Ornamente u. dgl. formen lassen. Die so erhaltenen Gegenstände erhärten schnell und werden in feuchter Luft noch dichter, so daſs sie zuletzt beim Anschlagen klingen. Nach längerem Liegen an der Luft eignet sich der Sodarückstand weniger zu dieser Verwendung; durch Zusatz von $^1/_{10}$ gelöschtem Kalk zur Mischung läſst sich in diesem Falle das Product verbessern. Kuhlmann giebt an, daſs dieser Cement, dessen Anwendbarkeit als Mauermaterial, Béton u. s. w. Er bespricht, nach genügendem Erhärten dem Froste widersteht, was noch sicherer erreicht werde, wenn man denselben nach einiger Zeit mit Kaliwasserglas besprenge. Der Vorgang bei dieser Cementbildung läſst sich nach Kuhlmann entweder so auffassen, daſs das Eisenoxyd seinen beweglichen Sauerstoff auf das basische Schwefelcalcium überträgt und sich an der Luft wieder regenerirt oder so, daſs zuerst Kalk und Schwefeleisen entstehen, letzteres wieder in

(1) Compt. rend. LII, 1169; Dingl. pol. J. CLXII, 46. (2) Jahresber. f. 1859, 56.

schwefels. Oxydsalz übergeht und schliefslich schwefels. Kalk und Eisenoxyd bleiben. Uebrigens scheint in dem neuen Cement noch eine andere Reaction stattzufinden, da die äufsere Schichte allmälig eine noch gröfsere Dichte und veränderte Beschaffenheit annimmt, die nach Innen fortschreitet (1).

C. Bischof (2) hat erörtert, dafs aus der Bauschanalyse eines Thons kein Schlufs auf dessen Feuerbeständigkeit gezogen werden könne, insofern sehr kleine, gewöhnlich nicht beachtete Mengen fremder Substanzen, wie Schwefelkies, Eisenoxydul, phosphors. Salze (schon $^1/_4$ pC.) in hoher Temperatur flufsbildend wirken, und es ferner von grofsem Einflufs ist, ob der Thon die Kieselsäure sämmtlich als gebundene oder zum Theil als freie enthält. Bischof hat ein Verfahren, wonach die Strengflüssigkeit eines Thons mit jener des Thones von Yarnkirk in Schottland (der als Normalthon dient) verglichen wird, sowie ein anderes zur Ermittelung der bindenden Kraft (Fettigkeit) der Thone beschrieben und auf eine Reihe von Thonen angewandt. Wir müssen auf die Abhandlungen verweisen.

Ein plastischer, feuerfester Thon von der Grube Heinrich Amalie bei Polnisch-Neudorf ist von Schwarz und von Pagels (mit abweichenden Resultaten) analysirt worden (3).

Porcellan.

Czizeck (4) hat Porcellan aus der Manufactur zu Schlaggenwalde, sowie die dazu verwandten Rohmaterialien,

(1) Kuhlmann führt hierbei an, dafs die ausgelaugten Sodarückstände nach mehrjährigem Verweilen an der Luft in ihrem Innern Höhlungen zeigen, die mit goldgelben Krystallen, deren Zusammensetzung der Formel CaO, SO_2 + 2 CaS + 6 HO entspricht, bekleidet sind. Descloizeaux (Compt. rend. LII, 1171) hat diese Krystalle gemessen und beschrieben. — (2) Dingl. pol. J. CLIX, 54; Chem. Centr. 1861, 170; ferner Dingl. pol. J. CLXI, 208 u. 291; J. pr. Chem. LXXXIV, 354. — (3) Aus Wochenschrift des schles. Vereins für Berg- und Hüttenwesen 1861, Nr. 4 in Dingl. pol. J. CLIX, 238. — (4) J. pr. Chem. LXXXIII, 363; Dingl. pol. J. CLXII, 122; Chem. Centr. 1861, 973.

ferner Töpferthon von Krottensee und einige Thonwaaren untersucht.

Ueber die Darstellung eines Emails aus Pegmatit, Tincalcit und Mennige hat Salvétat (1) Mittheilung gemacht, und ein von Dutertre angewandtes Verfahren zur Glanzvergoldung auf Porcellan beschrieben (2).

Couturier (3) hat der französischen Academie eine Mittheilung über die Anwendung löslicher Metallsalze zum Färben plastischer Thonmassen (pâtes céramiques) und der Silicate überhaupt gemacht und Salvétat (4) hierauf die Priorität dieser Anwendung für sich reclamirt.

Glas. Ueber die Anwendung von eisenfreiem Glaubersalz, statt Soda, zur Darstellung von farblosem Spiegelglas, wie sie auf der Spiegelmanufactur bei Stolberg üblich ist, hat Jaeckel (5) berichtet.

W. C. Newton (6) ersetzt zur Darstellung von Flintglas das Bleioxyd durch Zinkoxyd und beseitigt die leicht auftretende gelbliche Färbung durch sehr wenig Nickeloxyd (auf 600 Pfd. Zinkoxyd $^1/_2$ Unze von Letzterem).

Hautefeuille (7) hat Untersuchungen über Zusammensetzung und Darstellung des Aventuringlases mitgetheilt. Bezüglich der Zusammensetzung schliefst Derselbe, dafs die octaëdrischen, für Kupfer gehaltenen Krystalle aus kiesels. Kupferoxydul bestehen, weil 1. das fein gepulverte Glas in Aetzlauge völlig löslich ist; 2. die Krystalle, durch theilweises Lösen des Glases in Aetzlauge isolirt, beim Befeuchten mit Quecksilbersalzlösungen nicht

(1) Compt. rend. LII, 538. — (2) Aus Bullet. de la Société d'encourag. 1861, 129 in Dingl. pol. J. CLXI, 44. — (3) Compt. rend. LII, 391. — (4) Compt. rend. LII, 538. — (5) Dingl. pol. J. CLXI, 109; Chem. Centr. 1861, 646. — (6) Das Verfahren wurde patentirt für England, 1860; aus Repertory of Patent Inventions 1861, 104 durch polytechn. Centralbl. 1861, 621 in Dingl. pol. J. CLX, 397; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 608. — (7) Im Auszuge aus einer der Société d'encouragement eingereichten Abhandlung in Rép. chim. appliquée III, 475; IV, 16.

amalgamirt werden; 3. bei keiner Temperatur aus dem erhitzten Glase ein Kupferregulus abgeschieden werden kann (1). Hautefeuille erhält durch Zusammenschmelzen von

Spiegelglas von Saint-Gobin	2000
Salpeters. Kali	200
Kupferhammerschlag	125
Eisenoxyd	60 und Zusatz von
Eisenfeile	38

zur geschmolzenen Masse rosenfarbenes Aventuringlas vom spec. Gew. 2,615, dessen Zusammensetzung I mit dem Resultate einer von Levol ausgeführten Analyse venetianischen Aventurins II nahe übereinstimmt, von den von Wöhler, Peligot und Kersten früher erhaltenen aber abweicht. Wir geben zugleich Hautefeuille's Analyse eines älteren Aventuringlases von dunkelbrauner Farbe III, und des gegenwärtig im Handel vorkommenden, zinn- und bleihaltigen rosenfarbenen IV. (Das specifische Gewicht der verschiedenen Sorten schwankte zwischen 2,61-2,76.)

	SiO_3	Al_2O_3	Cu_2O	FeO	SnO	PbO	CaO	MgO	KO, NaO	MnO	PO_5, BO_3
I	61,6	2,3	5,0	4,2	—	—	5,9	—	21,0	—	—
II	60,5	2,2	4,8	3,7	—	—	6,8	—	22,0	—	—*
III	60,66	—	3,89	4,90	—	—	8,63	—	21,92	—	—
IV	60,39	3,71	4,05	2,5	2,48	0,69	8,61	0,08	5,70 11,31	0,21	Spuren.

* Mit Spuren von Schwefelsäure.

Hautefeuille theilt noch die Verhältnisse verschiedener Glassätze mit, welche ein der letzteren Zusammensetzung entsprechendes Product liefern.

Wasserglas.

Ordway (2) hat eine Zusammenstellung des über Darstellung, Eigenschaften und Anwendung des Wasserglases Bekannten gegeben und seine eigenen Erfahrungen ausführlich mitgetheilt. Er empfiehlt die Darstellung des Natronwasserglases (das sowohl wegen der Wohlfeilheit des Rohmaterials als wegen der Consistenz seiner Lösung, die auch bei grofser Concentration nicht gallertig werde,

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 798. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXII, 153, 337; XXXIII, 27.

Wasserglas. wie die der Kaliverbindung, das geeignetste zur Anwendung sei), durch Zusammenschmelzen von Soda oder von schwefels. Natron mit Sand und Kohle, und giebt Anleitung für die Ausführung derselben in grofsem Mafsstabe, aus welcher hervorzuheben ist, dafs die Entfärbung des schwefelnatriumhaltigen Productes durch Zusatz von arsens. Natron zur schmelzenden Masse bewerkstelligt wird. Dafs das auf nassem Wege dargestellte Präparat zu basisch und defshalb unbrauchbar sei, ist ein Irrthum (1). Die Lösungen der kiesels. Alkalien nehmen nach Ordway kleine Mengen anderer Silicate auf, um so leichter, je concentrirter sie sind, wefshalb ein geringer Zusatz von Metallsalzen keine Fällung bewirkt (die jedoch beim Verdünnen eintreten kann) und bei der Darstellung aus eisenhaltigem Material auch eisenhaltige Lösungen entstehen. Die Zerlegung, welche beim Verdampfen einer Wasserglaslösung und Erhitzen des Rückstandes zum schwachen Glühen stattfindet (wonach Wasser je nach der angewandten Temperatur die Verbindungen 2 RO, 3 SiO_3 oder RO, SiO_3 auflöst und Kieselsäure zurückläfst), tritt nach Ordway auch bei möglichstem Abschlufs von Kohlensäure ein und beruht auf einer Modification eines Theils der Kieselsäure. Die Silicate RO, SiO_3 werden unter diesen Umständen nicht zerlegt.

Bezüglich des Verhaltens der Wasserglaslösung zu Alkohol fand Ordway, der Angabe von Fuchs entgegen, dafs die Kali- und Natron-Verbindung gleich leicht gefällt werden. Enthält die Lösung noch andere Basen, so werden diese beim ersten Zusatz von wenig Alkohol als alkalihaltige Silicate abgeschieden, was ein Mittel zur Reinigung darbietet. (Liebig's Methode, durch Zusatz von Kalkwasser dasselbe zu bewirken, ist dem Verfasser unbekannt.) Die weitere Fällung der nur noch Alkalisalze

(1) Vgl. Ann. Ch. Pharm. CII, 101.

Wasserglas.

haltenden, Lösung führt nach Ordway nicht zu bestimmten Verbindungen (1), sondern zu Gemengen, die um so reicher an Kieselsäure sind, aus je verdünnterer Lösung sie gefällt werden. Andererseits nimmt bei fractionirter Fällung der Alkaligehalt der Niederschläge zu, so dafs der Letzte der basischste ist. Es enthielt z. B. bei der fractionirten Fällung von 100 Th. einer Lösung, worin 9,3 pC. Wasserglas (1 Aeq. NaO auf 1,75 Aeq. SiO_3) enthalten waren, mit je 10 Theilen Alkohol von 0,842:

der erste Niederschlag auf	1	Aeq. NaO	2,63	Aeq. SiO_3
" zweite " "	1	" "	2,17	" "
" dritte " "	1	" "	1,94	" "
" vierte " "	1	" "	1,60	" "
" fünfte " "	1	" "	1,54	" "
die weingeistige Mutterlauge	1	" "	0,12	" "

Der Verfasser zieht aus seinen sehr zahlreichen Versuchen, die jedoch insofern Unsicherheit lassen, als nicht angegeben ist, ob die Niederschläge durch Auswaschen von allem anhängenden Alkali befreit waren, den Schlufs, dafs der Alkohol bei der Fällung der Silicate ähnlich wirke, wie das Wasser auf viele Metallsalze, dafs aber weder bei dieser Fällung noch bei dem Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Alkalien bestimmte Verbindungen entstehen und dafs nur die Krystallisirbarkeit eines Alkalisilicates als ein Beweis für dessen bestimmte Zusammensetzung gelten könne.

Ordway hat ferner die von Ihm zur Prüfung des Wasserglases angewandte Methode beschrieben (zur Bestimmung des Chlors und der Schwefelsäure wird die Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung mit salpeters. Ammoniak abgeschieden; zur Bestimmung des Wassergehaltes einer Lösung wird dieselbe mit einem bestimmten Gewicht frisch geglühten schwefels. Kalks verdampft und der Rückstand schwach geglüht), und die Anwendung des-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb., 5. Aufl., II, 338.

selben zu technischen Zwecken besprochen. Wir müssen hier auf die umfangreiche Abhandlung verweisen.

Bodenkunde.

S. W. Johnson (1) hat die von Peter ausgeführten sehr zahlreichen Analysen von Bodenarten (562), Gesteinen (145) und Pflanzenaschen (38) aus Arkansas und Kentucky kritisch besprochen und gleichzeitig über die Zuverlässigkeit und den Werth von Bodenanalysen überhaupt seine Ansicht, welche mit der in diesem Jahresberichte früher ausgesprochenen (2) übereinstimmt, ausführlich dargelegt.

Dünger und Düngerwirkung.

P. Thénard (3) fand, dafs zur Bildung der Düngersäure (*Acide fumique*) (4) Cellulose, Wasser, beschränkter Luftzutritt und der Fäulnifs fähige stickstoffhaltige Substanzen erforderlich sind. Thénard ist der Ansicht, dafs diese Verbindung durch directe Vereinigung des Ammoniaks mit gewissen Bestandtheilen des Strohs, der Blätter u. s. w. entsteht, während die übrigen durch einen Gährungs- oder Oxydationsprocefs verschwinden, und erhielt in der That durch Begiefsen von aufgehäuftem Stroh, Sägespänen oder Blättern, von Substanzen also, welche neben Cellulose Fermente enthalten, mit verdünntem Ammoniak oder mit Lösungen des kohlens. und schwefels. Salzes, Körper aus der Düngersäurereihe, während reine Cellulose dieselben nicht lieferte. — Thénard kam hierdurch zu der Vermuthung, dafs neutrale stickstofffreie Substanzen überhaupt, in einem der Zersetzung nahen Zustande, den Stickstoff des Ammoniaks leichter aufnehmen können, und fand dieselbe durch den Versuch bestätigt. Läfst man in geschmolzenen Traubenzucker bei einer Temperatur, die

(1) Sill. Am. J. [2] XXXII, 233. — (2) Jahresber. f. 1849, 667. — (3) Compt. rend. LII, 444; Rép. chim. appliquée III, 161; ausführlicher Bull. soc. chim. 1861, 33. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 631.

Dünger und Düngerwirkung.

unter + 100° liegen kann, Ammoniakgas eintreten, so wird dasselbe mit der gröfsten Heftigkeit absorbirt; das Krystallwasser, sowie eine gröfsere Menge aus den Elementen des Traubenzuckers gebildeten Wassers destillirt, mit kohlens. Ammoniak beladen; in der Retorte bleibt ein brauner, geschmackloser, in Wasser, Säuren, Alkalien und Alkalisalzen löslicher Körper, der durch Weingeist in einen löslichen und einen unlöslichen Antheil zerlegt wird. Der unlösliche Antheil wird durch Zusatz des 20fachen Volums Weingeist zur syrupdicken Lösung des Rückstandes, Waschen der ausgeschiedenen Substanz mit 96 pC. Weingeist und Trocknen im Vacuum erhalten. Diese Verbindung (für ihre Zusammensetzung wurde gefunden C 52,3; H 6,4; N 9,9; O 31,4) entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak; auch bei 48stündigem Erhitzen mit Kalilauge und Barythydrat im zugeschmolzenen Glasrohr bei + 120° wird nur ein Theil des Stickstoffs in der Form von Ammoniak ausgeschieden, der gröfsere tritt in eine neugebildete ulminähnliche Verbindung ein. Platinsalze fällen die wässerige Lösung der Substanz gelb, Quecksilberoxydsalze weifs, beide Niederschläge verändern sich schnell. Ammoniakalische Lösungen von Kupferoxydsalzen fällen in der Siedehitze unter Bildung von Kupferoxydul eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Säuren lösliche Verbindung, die ungefähr 17 pC. Kupfer und 15 bis 16 pC. Stickstoff enthält. — Der in Weingeist lösliche Antheil zeigt gegen ammoniakalische Kupferlösung ein ähnliches Verhalten; er ist nicht weiter untersucht. Thénard prüfte hierauf das Verhalten von Kohlenhydraten zu wässerigem Ammoniak unter höherem Druck. — Rohrzuckersyrup mit seinem gleichen Volum Ammoniakflüssigkeit im zugeschmolzenen Glasrohr 36 bis 48 Stunden auf + 180° erhitzt, giebt neben einer reichlichen Menge von kohlens. Ammoniak eine schwarze feste und eine zähflüssige Substanz. Letztere zerfällt mit Wasser in einen löslichen Antheil und einen gelben, in Wasser schwer, in Säuren leicht löslichen Körper. Das

Dünger und Düngerwirkung.

schwarze feste Product ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen; Thénard isolirte daraus: 1) eine ulminähnliche, stickstoffhaltige, allen Lösungsmitteln widerstehende Verbindung; 2) eine bittere, in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien lösliche Substanz; 3) eine bitter und herb schmeckende, in Alkohol und Säuren lösliche, in Wasser und Alkalien unlösliche Verbindung (sie ergab C 65,7; H 6,0; N 19,4; O 8,9), und 4) eine in Wasser und Alkohol unlösliche, in Säuren lösliche, herb, nicht bitter schmeckende Substanz (gefundene Zusammensetzung: C 54,3; H 5,3; N 18,8; O 21,6). — Traubenzucker, Milchzucker und Mannit scheinen im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte zu geben. — Thénard hebt noch hervor, daſs die so erhaltenen Verbindungen einen schwach-basischen Character zeigen, wenn ihr Stickstoffgehalt über 11 pC. steigt, und betrachtet es als wahrscheinlich, daſs eine Verbindung mit nur 5 pC. Stickstoff der Düngersäure analog oder mit derselben identisch sein werde. Bezüglich der von Thénard dargelegten Ansicht über die vermuthliche Constitution dieser Verbindungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Wir lassen hier das Ergebniſs von Versuchen folgen, welche Schützenberger, ohne von Thénard's Arbeiten Kenntniſs zu haben, unternommen und worüber Er in einer vorläufigen Mittheilung (1) berichtet hat. Auch Schützenberger fand, daſs die meisten Kohlenhydrate, wenn sie mit concentrirtem wässerigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren anhaltend zwischen + 100 und + 150° erhitzt werden, in stickstoffhaltige Verbindungen übergehen. Die Producte der Reaction hinterlassen beim Verdampfen bräunlich gefärbte Rückstände, die bei stärkerem Erhitzen den Geruch nach gebratenem Fleisch verbreiten, etwas zerflieſslich sind und sich leicht in Wasser und in Alkohol

(1) Bull. soc. chim. 1861, 16.

Dünger und Düngerwirkung.

lösen; die Lösung wird durch Thierkohle entfärbt, hat einen bittern Geschmack und wird in einigen Fällen durch Gerbsäure gefällt. Kalkhydrat oder Kalilauge entwickeln aus diesen Substanzen kein Ammoniak, schmelzendes Kalihydrat dagegen erhebliche Mengen. Schützenberger betrachtet dieselben als Gemenge wenig oder nicht veränderter Kohlenhydrate mit neugebildeten stickstoffhaltigen Verbindungen, da der Stickstoffgehalt mit der Dauer der Einwirkung zunimmt; Zucker und Gummi gaben nach 48 stündigem Erhitzen Producte mit 2 bis 3 pC. Stickstoff, während die aus Dextrin durch 168 stündiges Erhitzen erhaltene Substanz 11 pC. enthielt. Schützenberger bemerkt noch, dafs auch die meisten vegetabilischen Farbstoffe unter denselben Umständen die Elemente des Ammoniaks binden und in neue, weder durch Säuren noch durch Kalkhydrat zerlegbare stickstoffhaltige Farbstoffe übergehen (1).

Nach einer späteren kurzen Mittheilung (2) fand Thénard weiter 1), dafs die neutralen stickstofffreien Körper durch die Einwirkung des Ammoniaks zuerst eine stickstofffreie, saure, farblose, in Wasser lösliche und der Quellsäure analoge Substanz liefern, deren Salze sich an der Luft, besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, schnell

(1) Prioritätsansprüche bezüglich der Synthese stickstoffhaltiger Verbindungen durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kohlenhydrate hat Schützenberger erhoben (Compt. rend. LII, 641), und P. Thénard hierauf die Priorität seiner ersten Mittheilung (am 15. April 1860 in der Soc. chim.) nachgewiesen (Compt. rend. LII, 702). und den Entwickelungsgang seiner Ansichten und Versuche in der oben angeführten Abhandlung ausführlich dargelegt. Andererseits hat Dusart an die von Ihm schon früher ganz auf demselben Wege dargestellten stickstoffhaltigen glutenähnlichen Verbindungen erinnert (Compt. rend. LII, 974). Auch ist hier eine Beobachtung von Payen anzuführen, wonach Rohrzucker schon in der Kälte durch längere Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit in eine gelbe hygroscopische Substanz verwandelt wird. Aus dessen Précis de chimie industrielle 1859, II, 736 in Dingl. pol. J. CLXI, 159. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 60.

Dünger und Düngerwirkung.

schwarz färben; bei weiterer Einwirkung des Ammoniaks wird sie in eine braune, der Düngersäure sehr ähnliche oder vielleicht damit identische Verbindung verwandelt. 2) dafs bei dem Schmelzen der obengenannten stickstoffhaltigen Producte mit Kalihydrat der gröfste Theil des Stickstoffs in eine neue Verbindung eingeht, welche dem düngers. Kali ganz analog ist; und 3) dafs auch der Stickstoff der salpeters. Salze in organische Substanzen eingeführt werden kann. Wird eine Lösung von Traubenzucker mit einer Lösung von salpeters. Baryt in einer zugeschmolzenen Glasröhre 45 Stunden lang auf + 180° erhitzt, so entsteht ein brauner, in Wasser unlöslicher, nur Spuren von Stickstoff enthaltender Niederschlag und eine saure farblose Flüssigkeit, die weder Salpetersäure noch Ammoniak, dagegen eine den oben beschriebenen analoge stickstoffhaltige Verbindung enthält. Im Anschlufs an diese und an seine früheren Mittheilungen hat Thénard (1) die Verwandlungen stickstoffhaltiger Substanzen im Boden besprochen. Er unterscheidet in der Tiefe des Ackerbodens, welche der Pflug erreicht, drei Schichten, von welchen die oberste, der Luft und dem Lichte ausgesetzte, vorwiegend Eisenoxyd und nur geringe Spuren von Eisenoxydul enthält, während sich dieses in der untersten schon reichlich findet und in noch gröfserer Tiefe (35 bis 40 Centim.) das Eisenoxyd an Menge übertrifft. Die oberste, oxydirte, an Eisenoxyd reiche Schicht betrachtet Thénard als den Heerd für die Bildung der salpeters. Salze, welche der Regen dann dem an organischen Materien und Eisenoxydul reichen Untergrund zuführt, wo sie zuerst das Material zur Bildung von Ammoniak, dann zu der von unlöslichen Körpern aus der Düngersäurereihe liefern, die dort für eine spätere Verwendung aufgespeichert bleiben.

(1) Compt. rend. LII, 792; Instit. 1861, 148; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 311.

Dünger und Düngerwirkung.

P. Thénard (1) hat ferner die Beobachtung gemacht, dafs die Einwirkung des Ammoniaks auf Kohlenhydrate durch die Anwesenheit der Phosphorsäure sehr erleichtert wird. Rohrzucker, auf welchen Ammoniak erst bei einer Temperatur von + 140° einwirkt, wird durch neutrales oder basisches phosphors. Ammoniak schon bei + 80° mit Heftigkeit angegriffen, indem Kohlensäure und Verbindungen aus der Düngersäurereihe, vielleicht auch phosphorhaltige Körper (*substances phospho-fumiques*) entstehen. Aehnlich verhalten sich Milchzucker und Holzfaser, die von Ammoniak nur schwierig verändert werden. Verschiedene phosphors. Salze, insbesondere phosphors. Eisenoxyd, zeigen bei Gegenwart von freiem Ammoniak ganz dieselbe Wirkung; Zusatz von kohlens. Kalk oder von Eisenoxyd stört den Vorgang nicht.

Ubaldini (2) hat unter de Luca's Leitung das Verhalten der Ackererde gegen verschiedene Lösungen geprüft und in vielen Fällen ein sehr grofses Absorptionsvermögen der ersteren, in anderen ein bedeutendes Lösungsvermögen der letzteren beobachtet. Die angewandte Methode scheint jedoch nicht geeignet, brauchbare Resultate zu liefern. Je 30 Gramme einer nicht weiter beschriebenen Ackererde wurden mit 30 CC. einer Lösung 24 Stunden in Berührung gelassen und dann von 2 CC. des Filtrates einerseits, andererseits von 2 CC. der ursprünglichen Lösung durch Abdampfen das Gewicht des Rückstandes bestimmt, ohne diesen näher zu prüfen. 30 Gramme der Ackererde sollen hiernach 2,31 Grm. phosphors. Natron aus einer 10 pC. Salz enthaltenden Lösung absorbirt haben, während diese viel organische Substanz gelöst und eine dunkle Farbe angenommen hatte. Indem wir auf die Abhandlung verweisen, heben wir von den Schlufsfolge-

(1) Compt. rend. LIII, 1019. — (2) Compt. rend. LIII, 333; Instit. 1861, 282; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 369.

Dünger und Düngerwirkung.

rungen des Verfassers nur die hervor: dafs kein Versuch den Uebergang eines Nahrungsmittels in den Pflanzenorganismus im ungelösten Zustande beweise; dafs fast alle flüssigen Reagentien aus dem Ackerboden Kali, Kalk, Magnesia, Kieselsäure und Phosphorsäure aufnehmen und dafs salpeters.- und phosphors. Salze, sowie die Salze des Ammoniaks und der Alkalien überhaupt, die organische Substanz des Bodens auflösen und für die Pflanze assimilirbar machen.

P. R. Zöller (1) hat weitere Untersuchungen von Lysimeterrückständen mitgetheilt, deren Ergebnisse mit den schon früher von demselben Chemiker erhaltenen (2) übereinstimmen, und Liebig's Ansicht, dafs die vom Boden absorbirten Nährstoffe erst unter Mitwirkung der Wurzelfaser die zum Uebertritt in die Pflanze erforderliche Löslichkeit erlangen (wobei die Art, in welcher die Wurzel hierbei thätig ist, eine offene Frage bleibt), bestätigen. Wir müssen auch hier, da die sorgfältig ausgeführte Untersuchung und die gründliche Discussion der Resultate sich im Auszug nicht wiedergeben lassen, auf das Original verweisen.

Boussingault (3) zieht in einer vorläufigen Mittheilung aus Versuchen über den Einflufs der Kalkung auf den Ackerboden den Schlufs, dafs der Ammoniakgehalt desselben bei Zusatz von 1 pC. Kalk sich sogleich verdoppele; noch andere Wirkungsweisen lassen sich bis jetzt nur vermuthen.

Liebig (4) hat erörtert, dafs die schnelle Wirkung des Peru-Guano's als Düngmittel nicht allein von dessen Gehalt an phosphors. Kalk und Ammoniaksalzen oder an-

(1) Aus: Ergebnisse agriculturchemischer Versuche an der Station des Generalcomité des bayer. landw. Vereins. München 1861, 79 in Chem. Centr. 1861, 817. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 496 u. 499. — (3) Instit. 1861, 249. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 11; J. pharm. [3] XL, 232; Chem. Centr. 1861, 787; J. pr. Chem. LXXXV, 63; Dingl. pol. J. CLXIII, 150; Chem. News V, 269; Rép. chim. appliquée IV, 65.

Dünger und Düngerwirkung.

deren stickstoffhaltigen Verbindungen abhängen kann, insofern eine dem Phosphorsäuregehalt dieses Guano entsprechende oder selbst eine 6-8fach gröfsere Menge von Superphosphat ihre Wirksamkeit ungleich langsamer (aber nachhaltiger) entwickelt. Den Grund dieses Verhaltens findet Liebig im Gehalt des Guano an oxals. Ammoniak, das durch kaltes oder heifses Wasser ausgezogen werden kann, übrigens in sehr wechselnden Mengen vorkommt. (Der Gehalt an Oxalsäure scheint zu dem an Harnsäure in umgekehrtem Verhältnifs zu stehen.) Wird Guano mit Wasser angerührt, so findet zwischen dem oxals. Ammoniak und dem phosphors. Kalk, im Mafse wie dieser durch das vorhandene schwefels. Ammoniak in Lösung geht (auf gefällten phosphors. Kalk wirkt oxals. Ammoniak nicht ein, leicht aber bei Zusatz von wenig Salmiak oder schwefels. Ammoniak), eine Umsetzung statt, als deren Producte oxals. Kalk und phosphors. Ammoniak auftreten. Die Reaction verlangsamt sich nach einiger Zeit, wohl durch Umhüllung des noch vorhandenen Kalkphosphats, nimmt aber einen raschen und vollständigen Verlauf, wenn eine kleine Menge freier Schwefelsäure zugesetzt wird. Essigsäure und selbst kohlens. Wasser wirken ebenso wie Schwefelsäure. Liebig hebt hervor, wie ein Wasserzusatz zum Guano vor der Aufbewahrung insofern nachtheilig ist, als die besprochene Zersetzung dann eingeleitet wird, und der Ammoniakgehalt, durch Abdunstung desselben aus dem phosphors. Ammoniak, sich vermindert. Liebig empfiehlt, den Guano vor seiner Anwendung mit sehr verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction der Masse befeuchtet 24 Stunden liegen zu lassen.

Malaguti (1) fand später gleichfalls, ohne von Liebig's Arbeit Kenntnifs zu haben, dafs Peru-Guano beim

(1) Rép. chim. appliquée IV, 113; aus dem landw. Centralbl. 1862, 439 in Dingl. pol. J. CLXIV, 309; Chem. Centr. 1862, 118.

Dünger und Düngerwirkung.

Contact mit Wasser Phosphorsäure an dieses abgiebt (bei 25tägiger Berührung fast $^1/_3$ des ganzen Gehaltes) und dafs die oxals. Salze der Alkalien diese Zersetzung veranlassen. Eine Lösung von saurem oxals. Kali setzt sich mit phosphors. Kalk ($3\,CaO, PO_5$) in der Siedehitze fast völlig zu phosphors. Alkali (Phosphorsäure) und oxals. Kalk um; auch neutrales oxals. Salz wirkt ähnlich, nur langsamer. Malaguti theilt die Resultate einiger Versuche über die Einwirkung einer kalten Lösung von saurem oxals. Kali auf gefällten phosphors. Kalk, Knochenasche und geglühten und ausgelaugten Guano mit. — Den Grund der leichteren Zersetzbarkeit des Peru-Guano findet Malaguti in dessen Gehalt an löslichen Alkalisalzen (Kochsalz soll zu diesem Zwecke genügen) oder an organischer Materie, welche bei ihrer Fäulnifs kohlens. Ammoniak erzeuge, das gleichfalls (sehr wenig) phosphors. Kalk löse. Guano, der weder lösliche Salze, noch organische Materie enthält, ist nach Malaguti mit einigen Tausendtheilen Kochsalz zu versetzen.

Ueber neue in den Handel gekommene Guanosorten von den Baker's-, Jarvis'- und Howland's-Inseln, die sich durch einen sehr hohen Phosphorsäuregehalt (bis 40 pC.) und saure Reaction, sowie durch die Abwesenheit von Harnsäure, Oxalsäure und Guanin und einen sehr geringen Ammoniakgehalt vom Peru-Guano unterscheiden, haben Liebig (1), Wolf (2) und Drysdale (3) Mittheilungen gemacht.

Malaguti (4) hat mehrere Sorten von sogenanntem Guano von Patagonien, die ebenfalls weder Harnsäure noch Oxalsäure enthalten, untersucht und darauf aufmerksam gemacht, dafs die in diesem Guano vorkommende (kiesel-

(1) Aus : Zeitschr. des landwirthschaftl. Vereins in Bayern, 1860, September in Chem. Centr. 1861, 264. — (2) Chem. Centr. 1861, 266. — (3) Chem. Centr. 1861, 264 u. 274. — (4) Compt. rend. LIII, 486; Instit. 1861, 308; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 370 u. 398; J. pharm. [3] XLI, 225.

säure- und eisenhaltige) phosphors. Thonerde nach dem Glühen desselben in Säuren fast unlöslich wird, was bei analytischen Bestimmungen zu beachten ist.

Den Phosphorsäuregehalt einiger als Dungmittel benutzten Kalksteine und Tange hat Dehérain (1) von Leroy Desclosages ermitteln lassen. Es enthielten I. Kalktuff von Ouillic (Calvados); II. Mergel von Beaufour (Calvados); III. Kalkstein (Manche); IV. Tang; in 100 Theilen:

	I	II	III	IV
PO_5	1,2	1,45	1,22	1,65.

H. Ludwig und A. Kromayer (2) haben Düngerpräparate aus Knochen, Rob. Hoffmann (3) verschiedene andere, angeblich als Dünger verwendbare Abfälle untersucht. Bemerkungen über Düngung und künstliche Dünger, insbesondere deren Gehalt an löslichen phosphors. Salzen, hat auch St. Macadam mitgetheilt (4).

Corenwinder (5) hat über die rationelle Anwendung des Düngers überhaupt und über die zweckmäfsigste Aufsammlung des Abtrittunrathes seine Ansichten dargelegt.

Nahrungsmittel. Getreidearten.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Getreidearten bei verschiedenem Hectolitergewicht hat A. Müller (6) Untersuchungen mitgetheilt, die sich auf Weifshafer, Winterroggen, Winterwaizen und Sommergerste erstrecken und aus deren Resultaten wir nur hervorheben können : dafs bei den einzelnen Getreidearten das wirkliche spec. Gew. für die gröfseren Körner nur unbedeutend höher ist; dafs der Wassergehalt mit dem Hectolitergewicht steigt; dafs bei niederem Hectolitergewicht der Gehalt an Holzfaser und Asche gröfser, der an Fett, Zucker und

(1) Compt. rend. LII, 738; Rép. chim. appliquée III, 162. — (2) Arch. Pharm. [2] CVII, 280. — (3) Chem. Centr. 1861, 791. — (4) In Dessen Schrift : A treatise on the chemistry of plant life; with special reference to the food of plants and the employment of manures. Edinburgh 1861. — (5) Rép. chim. appliquée III, 401. — (6) J. pr. Chem. LXXXII, 17.

Stärke kleiner ist als bei höherem; dafs der Stickstoffgehalt bei Waizen und Roggen mit dem höheren Hectolitergewicht etwas fällt, bei der Gerste gleichbleibt und bei dem Hafer sogar etwas zunimmt; und dafs folglich, wo es sich um die Gewinnung von Stärke oder Producten derselben handelt, Getreide mit gröfserem Hectolitergewicht gröfseren Werth hat, während der nach dem Stickstoffgehalte berechnete Nahrungswerth vom Hectolitergewichte ziemlich unabhängig ist.

A. Müller hat ferner Untersuchungen über den Ertrag sächsischer Gerste und Winterrapses an Stroh, Spreu und Körnern, und den Gehalt derselben an Wasser, Asche und Stickstoff mitgetheilt (1), und seine Methode zur Bestimmung des spec. Gew. der Getreidekörner beschrieben (2).

Einen chinesischen Oelsamen von unbekannter Abstammung und die in England als Viehfutter eingeführten Prefskuchen desselben hat Anderson (3) untersucht.

Zuckerfabrikation.

E. Marchand (4) findet, dafs der Ertrag an Runkelrüben und ihr Zuckergehalt um so gröfser ist, je früher die Einsaat statt gefunden hat, und dafs, im Widerspruch mit Leplay's Angaben (5), der Gehalt des Bodens an kohlens. Kalk auf die Menge des Zuckers ohne Einflufs zu sein scheint.

Auf Untersuchungen Leplay's (Compt. rend. LIII, 185; Rép. chim. appliquée III, 371) über die Entwickelung der nichtzuckerigen Bestandtheile der Runkelrübe können wir hier nur hinweisen.

Eine neue Methode zur Läuterung des Rübensaftes hat E. Rousseau vorgeschlagen (6). Der erhitzte Saft wird

(1) J. pr. Chem. LXXXII, 31. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 28. — (3) Aus Journ. of agricult. transact. New Series, Nr. 71, 506 in Chem. Centr. 1861, 174. — (4) Compt. rend. LII, 923; J. pharm. [3] XXXIX, 436; Rép. chim. appliquée III, 291. — (5) Jahresber. f. 1860, 703. — (6) Compt. rend. LII, 55; Instit. 1861. 37; Rép. chim. appliquée III, 65 Dingl. pol. J. CLIX, 454.

Zuckerfabrikation.

mit einigen Tausendteln seines Gewichtes Gyps versetzt, der sogleich die gerinnbaren eiweifsartigen Stoffe vollständig in Form eines dichten Schaumes abscheidet; der filtrirte Saft wird dann bei einer Temperatur, die + 100° nicht erreichen darf, mit feuchtem, 70-80 pC. Wasser enthaltendem Eisenoxydhydrat, dessen Menge von der Beschaffenheit des Saftes abhängt und im Maximum 8-10 pC. vom Gewichte desselben betragen soll, innig gemengt. Das Eisenoxydhydrat oxydire die Substanz, welche die spätere Färbung des Saftes veranlafst und schlage sie unlöslich nieder; gleichzeitig entferne es den noch gelösten Gyps vollständig aus dem Safte. Dieser ist alsdann nach Rousseau vollkommen kalkfrei, ganz neutral, reducirt Silber- und Quecksilberoxydsalze nicht mehr, färbt sich weder an der Luft, noch durch Kochen und liefert rein weifse Krystalle. — Maumené (1) hat hierauf die Priorität der Anwendung des Eisenoxydhydrates, das Er als theilweises Ersatzmittel für Kalk schon im Jahre 1856 vorgeschlagen habe, für sich reclamirt. Andererseits fand Barreswil (2), dafs Gyps von reinem (mit Ammoniak gefälltem) Eisenoxydhydrat nicht aufgenommen wird; das mit kohlens. Natron Dargestellte schlägt in Folge seines Alkaligehaltes den Kalk als kohlens. Salz nieder, wodurch eine äquivalente Menge von Alkalisalz in den Zuckersaft übergeht.

H. Schwarz (3) hat das Raffinirverfahren von Pesier (4) sowie das von Rousseau besprochen; bezüglich des letzteren fand Er, dafs Gyps die eiweifsartigen Stoffe nicht fällt und die Entfärbung durch Eisenoxydhydrat ungenügend ist.

Nach Anthon (5) hängt die bei der Zuckerraffinerie

(1) Compt. rend. LII, 454. — (2) Rép. chim. appliquée III, 102; Dingl. pol. J. CLIX, 464. — (3) Aus dem Breslauer Gewerbeblatt, Nr. 6, März 1861 in Dingl. pol. J. CLIX, 457. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 705. — (5) Dingl. pol. J. CLX, 304; Chem. Centr. 1861, 502.

Zuckerfabrikation.

benutzte Eigenschaft der Knochenkohle, den Kalk auszufällen, nicht von dem Gehalte derselben an kohlens.- oder phosphors. Kalk ab; auch kommt sie der reinen frisch geglühten Kohle nicht zu, sondern der von derselben absorbirten Kohlensäure. Der Vorgang sei demnach als ein rein chemischer zu betrachten und die Kohle müsse zu dieser Anwendung durch Aussetzen an die Luft möglichst mit Kohlensäure gesättigt sein. Bezüglich der von dem Verfasser mitgetheilten Resultate von Absorptionsversuchen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Nach C. Stammer (1) kann jedoch hieraus auf die Wirkungsweise der Knochenkohle im Fabrikbetriebe nicht geschlossen werden, weil sie meist unmittelbar nach dem Glühen noch heifs in die Filter gebracht und in diesem ausgedämpft werde und weil sie auch nach 12stündigem Durchfiltriren des heifsen Saftes noch entkalkend wirke.

L. Walkhoff (2) liefs zur Bestimmung des Absorptionsvermögens der Kochenkohle für Alkalisalze schwache Auflösungen der Salze (ähnlich denen, die im bearbeiteten Rübensafte auftreten können) bei + 15° C. zweimal im Laufe einer Stunde durch $^1/_4$ ihres Gewichtes gekörnter guter (nur einmal in einer Raffinerie gebrauchter) Knochenkohle filtriren und wusch diese mit dem 4fachen Gewichte destillirten Wassers nach. Von 100 Theilen der angewandten Substanzen waren enthalten:

	im Filtrat u. Waschwasser:	in der Kohle absorbirt:
KO, HO	83,4	16,6
KO, CO_2	75	25
KCl	97	3
KO, 2 HO, PO_5	69,3	31,4
KO, NO_5	93,5	6,5
KO, SO_3	77,6	22,4
NaO, CO_2	76	24
NaCl	99	1

(1) Dingl. pol. J. CLXII, 62. — (2) Dingl. pol. J. CLXI, 389; Chem. Centr. 1861, 754.

Zuckerfabrikation.

	im Filtrat u. Waschwasser :	in der Kohle absorbirt :
NaO, NO_5	95	5
NaO, 2 HO, PO_5 + 24 aq.	67,6-72	32,3-28
NaO, SO_3 + 10 aq.	79,6	20,4
MgO, SO_3, HO + 6 aq.	51	49
Citronensäure	87,8	17,2.

Walkhoff hebt hervor, dafs die Knochenkohle in Bezug auf dieses Absorptionsvermögen bis jetzt durch kein anderes Mittel ersetzt werden könne; ferner wie die Gröfse der Absorption für die einzelnen Salze sehr verschieden sei und dahin gestrebt werden müsse, die Chlormetalle und salpeters. Salze schon bei der Rübencultur und auch bei der Verarbeitung aus dem Safte fern zu halten. — Ganz ähnliche Resultate erhielt auch Stammer (1). Schwarz (2) schlofs dagegen aus einem Versuche mit Kochsalzlösung, dafs Knochenkohle die alkalischen Salze nicht absorbire.

Andeutungen von Anthon (3), wie sich der Kalkgehalt dem Zuckersafte durch gefälltes Kieselsäure- oder Thonerdehydrat und durch die Anwendung beider vielleicht auch der Alkaligehalt entziehen lasse, hat Stammer (4) besprochen. Stammer hat ferner darauf aufmerksam gemacht, dafs alle neueren Methoden, welche die Anwendung von Knochenkohle umgehen, die ganze Menge von Salzen, welche diese aufnimmt, im Safte zurücklassen und damit einen entsprechenden Verlust an krystallisirtem Zucker herbeiführen. In Bezug auf Maumené's älteres Verfahren (5) fand Stammer, dafs etwa 14 pC. der ganzen Zuckermenge als unlösliche, durch Kohlensäure nur schwierig zersetzbare Kalkverbindung gefällt werden; auch die Methode von Possoz und Périer (6) sowie die von Rousseau (vgl. S. 918) gaben durchaus ungenügende Resultate.

(1) Dingl. pol. J. CLX, 378 und Verbesserungen CLXI, 80. — (2) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1861, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CLIX, 316. — (3) Dingl. pol. J. CLX, 374; Chem. Centr. 1861, 535. — (4) Dingl. pol. J. CLXI, 131. — (5) Jahresber. f. 1856, 812. — (6) Jahresber. f. 1860, 704.

C. Stammer (1) fand bei vergleichenden Versuchen, dafs kaltes Wasser dem heifsen zum Absüfsen der Kohlenfilter vorzuziehen ist, insofern es den Zucker vollständig aufnimmt, ohne so lösend wie heifses auf die in der Kohle gefällten Salze zu wirken.

L. F. Bley (2) hat Bemerkungen über den Ursprung des Gyps- (oder CaS)gehaltes der Knochenkohle mitgetheilt; L. Walkhoff (3) hat einen „selbstthätigen" Glühofen zum Wiederbeleben der Knochenkohle beschrieben und einige Vorsichtsmafsregeln bei der Darstellung wirksamer revivificirter Kohle besprochen.

Ein verbessertes Verfahren bei der Krystallisation des Zuckers (Zusatz von Weingeist zum concentrirten Syrup) ist Newton in England patentirt worden (4), ferner in Frankreich ein Apparat zur Saturation der Zuckersäfte mit Kohlensäure für Ozouf (5).

Bier. In Porter von Dublin, vom spec. Gew. 1,0195, fanden Jackson und Wonfore (6):

Alkohol	90,8
Essigsäure	3,5
Traubenzucker	3,44
Eiweifs	7,89
Extractivstoffe	55,67
Anorgan. Salze	4,22
Wasser	834,48
	1000,00.

A. Heintz (7) fand, was schon Mulder angegeben hatte, im Bier keine bestimmbare Menge von Ammoniak; in der Kohle des Bierextractes dagegen 2 pC. Stickstoff, der im Bier in der Form von Proteïnstoffen enthalten sein müsse.

(1) Dingl. pol. J. CLXI, 54. — (2) Arch. Pharm. [2] CVII, 21. — (3) Dingl. pol. J. CLXII, 24. — (4) Aus Repertory of Patent Inventions 1861, April, 302 in Dingl. pol. J. CLXII, 392. — (5) Aus Bulletin de la société d'encouragement, Avril 1861, 193 in Dingl. pol. J. CLXI, 258. — (6) Chem. News III, 10. — (7) N. Jahrb. Pharm. XVI, 375.

A. Vogel (1) hat den Zuckergehalt einiger Münchener Biersorten durch directe Prüfung des (mit destillirtem Wasser zum 5fachen Volum verdünnten) Biers mit Fehling'scher Lösung bestimmt und nach dieser Methode höhere Zahlen (zwischen 1,8 u. 2,8 pC.), erhalten als durch Extraction des Abdampfrückstandes mit Alkohol (1,3-1,5 pC.). Vogel fand jedoch bei nochmaliger Prüfung desselben Gegenstandes (2), dafs der Dextringehalt des Biers beim Kochen ebenfalls auf die Kupferlösung einwirke und diese Methode demnach zur genauen Bestimmung des Zuckers im Bier nicht geeignet sei.

Wein. R. Th. Simler (3) hat in den Bündener Rothweinen Gallussäure nachgewiesen.

Nach Maumené (4) säuert sich abgelagerter Wein in einer Atmosphäre von Sauerstoff, selbst unter einem Druck von 8 Atmosphären, bei monatelangem Aufbewahren nicht und erhält durch den gelösten Sauerstoff eine erwärmende Wirkung. Jüngerer Wein bilde unter diesen Umständen Essigsäure. Auch durch ozonhaltigen Sauerstoff wurde keine bemerkbare Veränderung von altem Wein bewirkt (?). Maumené führt noch an, dafs Stickoxydul in Wein gelöst demselben sehr stark berauschende Eigenschaften ertheilt, und macht Vorschläge für die Darstellung sauerstoffhaltigen Wassers und Weines zum Zwecke arzneilicher Anwendung.

Balard (5) hat das Ergebnifs einer Untersuchung freiwillig verdorbenen Weins (derselbe enthielt Milchsäureferment, Milchsäure und kleine Mengen von Essigsäure) mitgetheilt, und zugleich die gerichtliche Prüfung solcher

(1) Dingl. pol. J. CLXI, 310. — (2) Dingl. pol. J. CLXII, 239. — (3) Jahresber. der Bündner Gesellschaft, 6. Jahrg., 216; Pogg. Ann. CXV, 617; Dingl. pol. J. CLXIV, 466; Chem. Centr. 1862, 432. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXIII, 98; Dingl. pol. J. CLXII, 149; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 642. — (5) Compt. rend. LIII, 1226; Instit. 1862, 5; Rép. chim. appliquée IV, 52; Dingl. pol. J. CLXIII, 390.

Weine, die der Fälschung (Verdünnung) verdächtig sind, besprochen.

Brennstoffe.

Fremy (1) hat im Anschlufs an seine Untersuchungen über die Gewebe der Pflanzen eine chemische Characteristik der mineralischen Brennstoffe gegeben; Er unterscheidet diese nach ihrem Verhalten gegen ätzende und unterchlorigsaure Alkalien, sowie gegen Salpetersäure in folgender Weise untereinander und von der unveränderten Pflanzensubstanz:

Aus Holz löst Salpetersäure nur einen kleinen Theil der Markstrahlen und läfst reine Cellulose zurück. Caustische und unterchlorigs. Alkalien wirken ebenso. Die erste Veränderung des organischen Gewebes zeigt sich im Torf, der durch den Gehalt an Huminsubstanzen von der unveränderten Pflanzensubstanz und durch das Vorhandensein nicht veränderter elementarer Organe von den folgenden Brennstoffen abweicht. Die zweite Stufe nimmt die holzartige Braunkohle ein; die Holzfaser derselben läfst sich pulvern, und giebt an Aetzkali Ulminsäure ab; sie löst sich in unterchlorigs. Alkalien ganz auf und wird von heifser Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt, das in Alkalien und in einem Ueberschufs von Salpetersäure löslich ist. — Noch weiter verändert und der Steinkohle nahestehend ist die dichte Braunkohle; sie wird von ätzenden Alkalien gewöhnlich nicht angegriffen, zuweilen lösen diese Ulminsäure daraus auf; dagegen wird sie von unterchlorigs. Alkalien leicht gelöst und von Salpetersäure in gelbes Harz verwandelt. — Steinkohle und Anthracit endlich widerstehen den Lösungen ätzender und unterchlorigs. Alkalien (wenn letztere ausnahmsweise einen Theil der

(1) Compt. rend. LII, 114; Dingl. pol. J. CLXII, 190; Instit. 1861, 33; Rép. chim. appliquée III, 104.

Steinkohle auflösen, so ist nach Fremy auf eine Beimischung von weniger veränderter Pflanzensubstanz zu schliefsen); sie lösen sich beide in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure zu einer tief dunkelbraunen Flüssigkeit, aus welcher Wasser Ulminverbindungen fällt; von Salpetersäure allein werden sie wenig oder gar nicht angegriffen. — Fremy fand ferner, dafs Holz bei mehrtägigem Erhitzen auf + 200° zuerst in eine der holzigen Braunkohle ähnliche (in Alkalien zum Theil lösliche) Substanz übergeht, zuletzt aber in ätzenden Alkalien unlöslich, in unterchlorigsauren löslich wird und mit der dichten Braunkohle übereinstimmt.

Barreswil (1) hat gelegentlich der Mittheilung dieser Resultate darauf aufmerksam gemacht, dafs eine genaue Characteristik die Angabe der Concentration der Reagentien erfordert, da auch reine Cellulose sowohl von Salpetersäuremonohydrat, als von siedenden concentrirten Lösungen unterchlorigs. Alkalien gelöst wird.

Petzholdt (2) hat den Torf von Awandus in Esthland untersucht und bei der Discussion der Resultate seine Ansicht über den Ursprung der Torfasche dargelegt. — Unter den bekannten Moorpflanzen sind es hauptsächlich *Sphagnum acutifolium u. cymbifolium*, *Cenomyce rangiferina* und *Calluna vulgaris*, welche zur Bildung des genannten Torfes beitragen. Im lufttrockenen Zustande lieferten 1000 Theile desselben von der untersten Schichte (A), der mittleren Schichte (B), der oberen Schichte (C) und der Pflanzendecke (D):

	Wasser	Rohe Asche	Asche, nach Abzug von Kohle, Kohlensäure und Unlöslichem.
A	165,6	94,12	82
B	160,7	72,34	60
C	182,0	15,60	14
D		18,60	12.

(1) Rép. chim. appliquée III, 105. — (2) Arch. Pharm. [2] CVI, 1; J. pr. Chem. LXXXIII, 1; Chem. Centr. 1861, 775.

Brennstoffe.

Die Asche der genannten Schichten, sowie die von *Sphagnum (cymbifolium* und *acutifolium)* E, ergab für 100 Theile:

	SiO_3	NaCl	SO_3	PO_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO
A	0,12	0,24	29,29	0,72	21,52	4,01	42,71	0,51	0,33	0,55
B	0,60	0,49	26,88	1,45	15,28	1,54	51,57	0,74	0,49	0,96
C	0,76	0,62	41,82	2,43	4,81	8,44	35,75	1,77	0,88	2,72
D	11,80	2,77	4,71	7,51	13,80	3,16	14,41	6,13	24,40	11,32
E	10,90	3,18	5,59	9,31	8,83	3,85	26,26	10,69	19,19	2,20.

Die in diesen Zahlen bemerkbare grofse Abweichung in der Zusammensetzung der Torf- und der Pflanzenasche stimmt mit dem Ergebnifs früherer Untersuchungen überein (1). Petzholdt leitet dieselbe jedoch nicht von dem Austritt gewisser Substanzen während der Humificirung ab, sondern geht, seine Betrachtungen vorläufig auf den Torfmoor von Awandus beschränkend, von der Ansicht aus, dafs die Torfpflanzen ihre anorganischen Bestandtheile grofsentheils von zufliefsendem Wasser erhalten, dafs dieses seinerseits durch Verdunstung, sowie durch Verlust von Kohlensäure Sedimente von Gyps, kohlensaurem Kalk und von Eisenoxyd bilde (und zwar zu verschiedenen Zeiten in veränderlicher Menge, entsprechend den verschiedenen Torfschichten), welche sich dem Torf beimengen und einen unmittelbaren Vergleich seiner Asche mit jener der Pflanzendecke nicht erlauben. Eliminire man die ganze Menge der Schwefelsäure, des Kalkes, des Eisenoxydes und der Thonerde, aus *beiden Aschen*, so zeige der Rest eine viel gröfsere Uebereinstimmung. (Das zufliefsende Wasser ist nicht untersucht worden.)

Mehrere badische Torfe sind von Petersen und Schrader (2), ferner von Nefsler (3), fossiles Holz und Steinkohle von Baden durch Nefsler (4), bayerische

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 790, wo sich auch eine sehr abweichende Analyse von *Sphagnum*-Asche findet. — (2) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, S. 3. — (3) Ebendas. S. 4. — (4) Ebendas. S. 7, 38 u. 39.

Braunkohlen von Roethe (1), Lignit von Semsales im Canton Freiburg von Bolley (2) untersucht worden.

Verschiedene Steinkohlen, Braunkohlen und Lignite des österreichischen Kaiserstaates hat v. Hauer (3), Steinkohlen und Braunkohlen aus dem Küstengebiete des nördlichen Theils des stillen Oceans hat Struve (4) untersucht.

Ein Verfahren zur Condensirung der bei der Darstellung von Coaks gebildeten flüchtigen Producte hat Blackwell (5), die Entschwefelung der Coaks durch Wasserdämpfe und dazu brauchbare einfache Vorrichtungen hat Ihne (6) beschrieben. Einen Ofen zur Holzverkohlung hat Autier (7) angegeben; über die Darstellung künstlicher Brennmaterialien aus Theerrückständen und Kohlenklein (Patentkohle), sowie über die sogenannte Bessemer'sche Kohle hat Jordan (8) berichtet.

Leuchtstoffe. Paraffin und Photogen.

Vohl (9) hat sich die Aufgabe gestellt, in einer Reihe von Abhandlungen die Ursachen des ungünstigen Erfolgs vieler Paraffin- und Photogen-Fabriken zu besprechen, und in einer ersten Abhandlung das Resultat einer vergleichenden Destillation eines und desselben bituminösen Schiefers in Apparaten mit verschiedenen Condensationsvorrichtun-

(1) Vierzehnter Bericht des naturhistor. Vereins zu Augsburg 1861, S. 71. — (2) Aus schweizer. polytechn. Zeitschr. 1861, VI, 97 in Dingl. pol. J. CLXII, 78 u. Chem. Centr. 1861, 860. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1861, 67; ferner Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1861, 117. — (4) Petersb. Acad. Bull. IV, 337. — (5) Aus dem Civil Engineer and Architects Journ. 1861, Febr., 57 in Dingl. pol. J. CLX, 301. — (6) Aus der berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, Nr. 40 in Dingl. pol. J. CLXII, 194. — (7) Aus Armengaud's Génie industr., Mai 1861, 268 in Dingl. pol. J. CLXI, 102. — (8) Aus Bulletin de la société de l'industrie minérale in Chem. Centr. 1861, 681. — (9) Dingl. pol. J. CLII, 376.

gen mitgetheilt, um darzulegen, von wie grofsem Einflufs die Art der Destillation und Verdichtung auf die Menge und Beschaffenheit des Theeres sind.

Erdöl. Ueber den Ertrag der Erdölquellen in Pennsylvanien (1), sowie über die Anwendung des schwerflüchtigen Antheils desselben als Heizmaterial (2) für Dampfkessel liegen Mittheilungen vor. — Zwei solcher Oele sind von Dugald Campbell (3), ohne bestimmtes Resultat, untersucht worden. — Auch auf den Inseln des indischen Archipels kommen Erdöle von sehr wechselnder Beschaffenheit reichlich vor. Bleekrode (4) fand in einem dünnflüssigen, stark dichroïtischen und wenige Grade über 0° butterartig erstarrenden Oel von Tiakijana 40 pC. Paraffin und 60 pC. eines zwischen 90° und 197° destillirenden Oels. Aus einer anderen Probe von Palantoengan, vom spec. Gew. 0,955 und der Consistenz und Farbe des Holztheers wurde durch Destillation und Behandlung des Destillates mit Schwefelsäure neben Paraffin und schwerflüchtigen Oelen ein bei + 60° siedender Kohlenwasserstoff vom spec. Gew. 0,786 erhalten.

Theer. W. M. Williams (5) ist für England ein Verfahren zur Darstellung von Theer aus Steinkohlen, Torf u. s. w. patentirt worden, nach welchem das Rohmaterial in stehenden eisernen Cylindern, die mit den Vorlagen luftdicht verbunden sind, stärker als bei der gewöhnlichen Destillation erhitzt wird. Die angesammelten Gase sollen durch einen Hahn zum Theil abgeleitet und durch ein Sicherheitsventil den Explosionen vorgebeugt werden. Die Aus-

(1) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1861, Nr. 12 in Dingl. pol. J. CLXI, 76; ferner aus berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, Nr. 38 in Dingl. pol. J. CLXII, 399. — (2) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1861, Nr. 28 in Dingl. pol. J. CLXII, 398. — (3) Aus the Technologist 1861, 249; kurze Mittheilung in Rép. chim. appliquée IV, 12. — (4) Rép. chim. appliquée IV, 10; Chem. News V, 158. — (5) Aus London Journal of arts, Sept. 1861, 152 durch pol. Centralbl. 1861, 1434 in Dingl. pol. J. CLXII, 398.

beute an Theer ist nach dieser Methode angeblich gröſser als nach dem gewöhnlichen Verfahren.

J. Hessel (1) hat das in Volhynien und Podolien übliche Theerschwelen beschrieben und über seine verbesserte Methode zur Gewinnung des Theers aus Holz (die Destillation wird in eisernen Kesseln ausgeführt und nach Beendigung derselben die Kohle durch eingeleiteten Wasserdampf gelöscht), über die zweckmäſsige Verarbeitung der dabei erhaltenen Nebenproducte (Terpentinöl, Holzessig, Holzgeist) und über die Verwendbarkeit des Holzessigs zum Wiederbeleben der Knochenkohle berichtet und vergleichende Versuche über den Leuchtwerth des durch Destillation von Terpentinöl mit Kalk erhaltenen Camphins mitgetheilt.

Leuchtgas.

O. L. Erdmann (2) hat in einer eingehenderen Abhandlung das schon früher (3) von Ihm angegebene Verfahren zur Prüfung des Leuchtgases, sowie den dazu angewandten Apparat beschrieben und die Belege mitgetheilt.

Bowditch (4) hat über die Reinigung des Steinkohlengases von schwefel- und stickstoffhaltenden Verbindungen Mittheilung gemacht und insbesondere die Wirkungsweise des von Ihm als Reinigungsmittel vorgeschlagenen Thons eingehend erörtert. Von den im rohen Gase enthaltenen Substanzen absorbirt der Thon Ammoniak und Ammoniakverbindungen, Cyanammonium und Schwefelcyanammonium, ohne auf die leuchtenden Kohlenwasserstoffe einzuwirken, wie dies eine mit 5 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure noch thut; er absorbirt ferner die stickstoffhaltigen (nach Bowditch wesentlich Cyan-) Verbindungen, die in der letzten Destillationsperiode entwickelt werden und die Leuchtkraft des Gases verringern. — Das

(1) Dingl. pol. J. CLIX, 374. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 386; Sitzungsberichte der Acad. d. Wissensch. zu München 1860. — Kauer (Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abth.), 57) hat die in Wien gebräuchlichen Leuchtgase untersucht. — (3) Jahresber. f. 1860, 713. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XI, 25; Pharm. J. Trans. [2] II, 518; im Ausz. Dingl. pol. J. CLX, 276.

Leuchtgas. rohe Steinkohlengas enthält nach Bowditch aufser Schwefelkohlenstoff noch eine Verbindung einer schwefel- und stickstoffhaltigen Substanz mit Naphtalin oder Theer, welche wie der Schwefelkohlenstoff in das auf gewöhnliche Weise gereinigte Gas übergeht und dann häufig freiwillig unter Abscheidung von Naphtalin oder Theer zerfällt, wonach das Gas wieder die Reactionen des Schwefelwasserstoffs und Ammoniaks zeigt. Beim Durchleiten durch kalten Thon zerfalle diese Verbindung zum Theil, durch heifsen Thon oder Kalkhydrat vollständig, unter Entwickelung eines flüchtigen Körpers, der an kalten Thon Ammoniak, an kaltes Kalkhydrat Schwefelwasserstoff abgebe. Leite man Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Wasserstoff durch Thon oder Kalkhydrat, die auf 200-315° erhitzt sind, so werde er unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff völlig zersetzt; letzterer könne dann durch kaltes (nicht durch heifses) Kalkhydrat oder eisenhaltigen Thon absorbirt werden. Da Bowditch gefunden hat, dafs, im Widerspruch mit der gewöhnlichen Annahme, der Naphtalingehalt des Gases zu dessen Leuchtkraft nichts beiträgt (auch Wasserstoff werde durch Naphtalin nicht leuchtend), und die leuchtenden Bestandtheile bei der angegebenen Behandlung, wenn die Temperatur des schmelzenden Blei's nicht erreicht wird, nicht zersetzt werden, so hat Er zur vollständigen Abscheidung des Schwefelkohlenstoffs und der übrigen nicht unmittelbar absorbirbaren Schwefelverbindungen folgendes Verfahren empfohlen (1): Das feuchte Gas wird zuerst durch einen kalten, mit Thon und Kalkhydrat beschickten Reiniger geleitet, um den gröfsten Theil des Wassers und Theers zurückzuhalten, sodann in einen durch Dampf auf 115°-215°, je nach der Reinheit des Gases, erhitzten, mit getrocknetem Thon und

(1) Aus Repertory of Patent Invent. 1861, Febr., 147 in Dingl. pol. J. CLX, 284. Bestätigende Versuche in Bezug auf die Abscheidung des Schwefelkohlenstoffs sind mitgetheilt Dingl. pol. J. CLXI, 316.

Leuchtgas.

Kalkhydrat oder Eisenoxyd gefüllten Behälter, und zuletzt, nachdem es abgekühlt worden, durch einen kalten Reiniger von Ammoniak und Schwefelwasserstoff befreit.

Bowditch beschreibt noch ein anderes, weniger wirksames Verfahren, wobei nur kalte Reiniger angewandt werden. Er hebt hervor, dafs alles nicht so gereinigte Steinkohlengas schwefel- und stickstoffhaltigen Theer enthalte, der sich bei langsamem Durchleiten des Gases durch rectificirtes, gut abgekühltes Steinkohlenöl in diesem auflöse und es braun färbe. — Auch zur Reinigung des Steinkohlenöls hat Bowditch ein Verfahren angegeben, bezüglich dessen wir auf die Abhandlung verweisen.

Um auch den flüssigen Theil des Talgs und des Palmöls in feste, zur Kerzenfabrikation brauchbare Fette zu verwandeln, erhitzt de Cambacérès (1) diese Fette mit der Hälfte ihres Gewichtes salpeters. Wassers (von 3° Baumé = 1,020 spec. Gew. für Palmöl und 5° Baumé = 1,034 spec. Gew. für Talg) einige Stunden lang mittelst Dampf bis nahe zum Siedepunkt, wobei die Flüssigkeit durch beständiges Bewegen gemischt wird. Das abgeschiedene, gewaschene und entwässerte Fett wird dann wie bekannt mit Schwefelsäure verseift und destillirt. Auch die (rohe, eisenhaltige) Oelsäure des Handels kann durch Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure und nachherige Destillation mit Wasserdampf in reine Elaïdinsäure übergeführt werden (2).

de Cambacérès (3) hat auch Verbesserungen in der

(1) Das Verfahren wurde patentirt in England 25. Juli 1860. Aus Report. of Patent Invent., April 1861 in Dingl. pol. J. CLXIII, 454. — (2) Ueber die Darstellung des Schwefelkohlenstoffs in grofsem Mafsstabe und die Anwendung desselben zur Extraction von Fetten und Oelen aus Samen, Knochen und thierischen Abfällen hat Deifs (aus Armengaud's Génie industriel 1861, 14 in Dingl. pol. J. CLIX, 436) berichtet und dazu geeignete Apparate beschrieben. — (3) Compt. rend. LIII, 790; Dingl. pol. J. CLXIII, 455.

Destillation der fetten Säuren angedeutet; wir werden nach Veröffentlichung der Abhandlung darüber berichten.

Conserviren von Holz.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von König (1) besteht der Vorgang bei dem Imprägniren des Holzes mit schwefels. Kupferoxyd 1) in einer chemischen Verbindung eines basischen Kupfersalzes mit dem Harzgehalte des Holzes; die nicht aufgenommene Kupferlösung enthält freie Säure. Die Cellulose wird hierbei nicht verändert und imprägnirtes ganz harzfreies Holz kann durch Waschen mit Wasser wieder kupferfrei erhalten werden, während harziges den Kupfer- und Harzgehalt nur an Alkohol abgiebt. 2) darin, dafs die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Holzes von dem überschüssigen Kupfersalze gelöst und dem Holze entzogen werden. — König nimmt defshalb an, dafs der beabsichtigte Zweck nicht durch blofses Tränken, sondern nur durch längere Zeit dauerndes Auslaugen erreicht werde. Dies erklärt vielleicht die von französischen Ingenieuren zu l'Orient gemachte Beobachtung (2), dafs mit Kupfervitriol stark imprägnirtes Holz für Seebauten nicht dauerhafter ist als gewöhnliches, schnell ausgelaugt und schon vor der völligen Auslaugung durch Bohrmuscheln angegriffen wird.

H. Vohl (3) hat zur Conservirung des Holzes und anderer Gegenstände eine wässerige Lösung von Kreosotnatron (38 pC. Kreosot und Carbolsäure enthaltend vom spec. Gew.

(1) Aus dem Programm der Realschule zu Leipzig für 1861 in Dingl. pol. J. CLX, 48; Chem. Centr. 1861, 588; Sill. Am. J. [2] XXXII, 274; Rép. chim. appliquée IV, 46. — (2) Aus den Annales des ponts et chaussées [3] XXV durch Literatur- u. Notizblatt des Civilingenieur 1860, Nr. 8 in Dingl. pol. J. CLXI, 80 und hieraus in Chem. Centr. 1861, 606. — (3) Aus allgem. deutscher Telegraph 1861, 79 in Dingl. pol. J. CLXI, 237; Rép. chim. appliquée IV, 46.

1,05), womit dieselben bestrichen oder in der Wärme getränkt werden, empfohlen.

Ueber die längst übliche Anwendung des kreosothaltigen Steinkohlentheeröls zu demselben Zweck hat Vogt (1) berichtet.

Baist (2) fand bei längerer Beobachtung, dafs grünes (Kiefern-)Holz, mit einer 5 pC. Salz enthaltenden Kupfervitriollösung so lange erhitzt, bis es völlig durchdrungen ist und alle Jahresringe grün gefärbt sind, im Boden mindestens die fünffache Dauer von solchem Holz besitzt, das im natürlichen Zustand, oder oberflächlich verkohlt, oder mit heifsem Theer imprägnirt angewandt wird; während sich Flofsholz oder trockenes Bauholz nicht durch Kupfervitriol, sondern nur durch Tränken mit Theer conserviren lasse.

C. Weltz (3) traf in einer, zur Zeit des Kaisers Nerva angelegten, neuerdings geöffneten Kupfergrube zu Riotinto in Spanien das Zimmerwerk vollkommen erhalten, nur geschwärzt und mit Efflorescenzen von Kupfer und Kupfervitriol bedeckt. Weltz leitet die Wirksamkeit des Kupfervitriols, aufser von den durch König bezeichneten Ursachen, noch von der Abscheidung reducirten Kupfers, welches den Luftzutritt abschliefse, und von der Verkohlung der Holzfaser durch die freigewordene Schwefelsäure ab.

Pergamentpapier.

Nach Ferwer (4) wird bei der Bildung des Pergamentpapiers nicht die ganze Papiermasse, sondern nur die äufsere Celluloseschicht in Amyloïd verwandelt, welches

(1) Aus Berliner Zeitschrift für Bauwesen, 11. Jahrgang, 427 in Dingl. pol. J. CLXI, 464. — (2) Aus Gewerbeblatt für das Grofsherzogthum Hessen 1861, Nr. 28 in Dingl. pol. J. CLXII, 397; Rép. chim. appliquée IV, 46. — (3) Aus berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1862, Nr. 5 durch polytechn. Centralbl. 1862, 404 in Rép. chim. appliquée IV, 169; Dingl. pol. J. CLXIII, 306. — (4) Dingl. pol. J. CLIX, 218; Chem. Centr. 1861, 190; Vierteljahrssch. pr. Pharm. X, 584.

sich aus der zuerst entstehenden gallertigen Verbindung mit Schwefelsäure beim Eintauchen in Wasser abscheidet und auf dem weniger veränderten inneren Theil des Papiers, diesen verkittend, niederschlägt, worauf die Dichte und Durchsichtigkeit des Productes beruht. Dickes Papier läfst sich wegen des durch seinen Luftgehalt bedingten langsamen Eindringens der Schwefelsäure und der daher rührenden ungleichförmigen Wirkung derselben nicht in ein entsprechend starkes Pergament verwandeln. Unter dem Mikroscop zeigt sich Pergamentpapier mit einer dünnen glänzenden Schichte überzogen; an Rissen treten die nur oberflächlich veränderten Fasern des Innern hervor.

Wolle. Bolley hat mehrere Sorten sogenannter Vigognewolle (1) (Gemische von Wolle mit Baumwolle), sowie eine italienische Seide (2) von abnormem Verhalten untersucht.

Leder. W. Clark (3) fand, dafs die Lederbildung einen viel schnelleren Verlauf nimmt, wenn die enthaarten und gereinigten Häute vor dem Einschichten mit Lohe 6-12 Stunden in einer Lösung von saurem chroms. Kali macerirt und dann ausgewaschen werden.

Zum Bleichen sämisch gegerbter Felle hat Barreswil (4) Behandeln derselben mit einer Lösung von übermangans. Kali und dann mit wässeriger schwefliger Säure vorgeschlagen.

Färberei. Allgemeines. Chevreul (5) hat als Auszug einer noch nicht veröffentlichten Schrift einige Belege für die Richtigkeit sei-

(1) Aus schweizer. polytechn. Zeitschr. 1861, VI, 97 in Dingl pol. J. CLXII, 78. — (2) Aus schweizer. polytechn. Zeitschr. 1861, VI, 99 in Dingl. pol. J. CLXII, 59. — (3) Das Verfahren wurde in England patentirt; aus Repertory of Patent Inventions 1860, Dec., 491 durch polytechn. Centralbl. 1861, 220 in Dingl. pol. J CLX, 319. — (4) Rép. chim appliquée III, 281. — (5) Compt. rend. LII, 327; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 120.

ner Ansicht mitgetheilt, dafs die Aufnahme der Farbstoffe durch die Faser entweder 1) auf der Affinität, oder 2) in anderen Fällen auf blofser Adhäsion beruhe, und 3) beide Ursachen gleichzeitig wirken können. Einer Lösung könne die Faser den Farbstoff nur durch Affinität entziehen, was auch aus dem ganz verschiedenen Verhalten von Baumwolle, Wolle und Seide zu einer und derselben Lösung hervorgehe (1).

Allgemeines.

In einer zweiten Abhandlung (2) bespricht Chevreul die Beizmittel bezüglich ihres Einflusses auf die Intensität der Farbe, auf die optische Specialität derselben und auf die Beständigkeit im Lichte. Er erörtert ferner das abweichende Verhalten gebeizter Stoffe in Färbebädern von verschiedener Temperatur und den (bei manchen Farben günstigen, bei anderen nachtheiligen) Einflufs des Dämpfens auf die gefärbten Stoffe.

Eine dritte Abhandlung (3) hat die Veränderlichkeit der gefärbten Stoffe bei Luft- uud Lichtzutritt zum Gegenstand. Chevreul legt durch zahlreiche Beispiele dar, dafs die (absolute) Unterscheidung in ächt und unächt gefärbte Stoffe auf einem unrichtigen Princip beruht, insofern die Haltbarkeit der Farbe nicht nur vom Farbstoff und dem Beizmittel, sondern auch von dem gefärbten Stoffe selbst und dem Färbeverfahren abhänge; auch die gefärbten Stoffe bezüglich ihrer Beständigkeit eine continuirliche Reihe bilden und endlich viele als ächt betrachtete Farben unter Umständen vergänglicher sind, als anerkannt unächte.

In einer vierten Abhandlung (4) bespricht Chevreul die verschiedenen, zur Befestigung der Farbstoffe auf Zeugen üblichen Verfahrungsweisen. Er erörtert dann noch, in welchen Fällen die neuen, wenig dauerhaften, aus Anilin,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 747, 749. — (2) Compt. rend. LII, 762; kurze Notiz in Instit. 1861, 143. — (3) Compt. rend. LII, 825 u. 885. — (4) Compt. rend. LII, 937; Rép. chim. appliquée III, 213.

Cinchonin u. s. w. erzeugten Farbstoffe den Indigo, Krapp und die Cochenille ersetzen können und wie sich mittelst der von Ihm gegebenen chromatischen Tafeln die relative Beständigkeit der Farben (durch Beobachtung der Veränderung, welche sie bei der Einwirkung des Lichtes während einer bestimmten Zeit erfahren) sicherer als bisher bestimmen lasse.

Anwendung der Diastase.

Ueber die Anwendung der Diastase zur Entfernung des auf Zeuge aufgedruckten Stärkmehls (sie wurde schon von Löwenthal beschrieben, vgl. Jahresber. f. 1860, 717) haben Paraf (1), sowie Schäffer (2) Mittheilung gemacht.

Anwendung von Proteïnsubstanzen.

Schäffer (3) hat über die Brauchbarkeit einiger vorgeschlagenen Eiweifssurrogate (Kleber oder Kleber mit Mehl) berichtet.

Beizen: Leim; Gerbsäure.

Lightfoot (4) ist für England ein Verfahren patentirt worden, unlösliche Farbstoffe, sowie Murexidfarben durch Leim auf Geweben zu befestigen. Der gefärbte und gedämpfte (für Murexidfarben mit Ammoniak behandelte) Stoff wird schliefslich durch eine Lösung von Quecksilbersalz oder von basisch essigs. Blei passirt. — Für die aus Anilin u. s. w. erhaltenen Farbstoffe wendet Lightfoot Gerbstoff, für sich oder gleichzeitig mit Leim, als Beize an.

Barytsalze.

Fr. Kuhlmann (5) hat im Anschlufs an seine früheren Arbeiten einige in der Färberei übliche Kalisalze durch Barytsalze zu ersetzen gesucht. In einer ersten noch unvollständigen Mittheilung legt er als Ergebnifs seiner Ver-

(1) Aus Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1861, XXXI, 84 in Dingl. pol. J. CLXII, 147. — (2) Dingl. pol. J. CLXII, 148 — (3) Dingl. pol. J. CLXII, 158. — (4) Aus Repertory of Patent Inventions 1860, Novbr., 404 durch polytechn. Centralbl. 1861, 286 in Dingl. pol. J. CLIX, 318; Rép. chim. appliquée III, 220, wo Barreswil daran erinnert, dafs die Anwendung des Leims schon längst von Hausmann vorgeschlagen worden ist. — (5) Compt. rend. LIII, 1047; Instit. 1861, 413; Dingl. pol. J. CLXIV, 382.

suche dar, dafs der Weinstein, neben Alaun als Beizmittel angewandt, nur durch seinen Gehalt an freier Weinsäure wirkt (in einigen Fällen war jedoch die Wirkung der freien Weinsäure kräftiger als die der entsprechenden Menge Weinsteins) und dafs demnach 1 Aequivalent Weinsäure $C_8H_6O_{12}$ (aus weins. Baryt durch eine zu dessen vollständiger Zersetzung genügende Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure abgeschieden), mit 2 Aeq. Weinstein gleichwerthig sein mufs. Die Gegenwart des bei Anwendung von Salzsäure gebildeten löslichen Barytsalzes fand Kuhlmann in einigen Fällen ohne Einflufs auf die Farbe (so bei Cochenille, Krapp, Indigcarmin und Fisetholz), in anderen verstärkte sie dieselbe (bei Campêche und Orseille). Einen ähnlichen Einflufs zeigten lösliche Kalksalze.

Arsensaures Natron.

A. Streng (1) fand eine aus einer englischen Fabrik stammende Probe von einbasisch-arsens. Natron, das als Ersatzmittel für Kuhkoth in der Färberei dient, bestehend aus NaO 24,6; AsO_5 73,4; AsO_3 2,3; Summe = 100,3, wonach dasselbe, von dem geringen Gehalte an arseniger Säure abgesehen, als ein Gemenge von einbasischem und zweibasischem Salz zu betrachten ist. — Versuche, die Streng zur Ausmittelung einer zweckmäfsigen Darstellungsweise dieses Salzes unternahm, ergaben, dafs 30 Th. salpeters. Natron, mit 36-37 Th. arseniger Säure innig gemengt und Anfangs schwach, nach 6-9 Stunden zum Glühen erhitzt und bei Luftzutritt 12-18 Stunden darin unterhalten, bei langsamem Erkalten ein krystallinisches Product liefern, dessen Zusammensetzung nahe mit der obigen übereinstimmt, und das unter allen Umständen einen Gehalt an arseniger Säure einschliefst. Bei einem gröfseren Gehalte an letzterem Körper ist die Salzmasse zerfliefslich.

(1) Aus der berg- u. hüttenm. Zeit. Nr. 37 in Dingl. pol. J. CLXII, 50; Chem. Centr. 1861, 852.

Farbstoffe des Krapps.

E. Kopp (1) hat als erstes Ergebnifs einer Untersuchung des Krapps die folgende Methode zur Extraction der Farbstoffe desselben mitgetheilt. — Der gröblich und gleichförmig gepulverte Krapp wird mit seinem 10fachen Gewichte einer wässerigen schwefligen Säure, die in 10,000 Th. 4-5½ Th. wasserfreier Säure und (zur Sättigung der kohlens. alkalischen Erden) ½ bis 1 Th. concentrirter Salzsäure enthält, in bedeckten Gefäfsen 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren macerirt. Die Flüssigkeit wird dann rasch getrennt und der ausgeprefste Rückstand noch einmal in derselben Weise behandelt. Diese beiden Auszüge werden zur weiteren Verarbeitung vereinigt; ein dritter Auszug dient zur zweiten Extraction einer anderen Portion. Der so behandelte Krapp wird nun zuerst mit warmem, dann mit kochendem Wasser (bei Kalkgehalt des Wassers ist dieser durch Salzsäure zu sättigen) methodisch ausgelaugt, so lange Kalkmilch im Auszug einen dunkelviolettrothen und dichten Niederschlag erzeugt (später gehen reichlich Pectinkörper in die Lösung über) und nach dem Auspressen getrocknet. Er enthält jetzt noch Farbstoff, der durch das angewandte Verfahren in keiner Weise verändert ist, und kann zur Darstellung von Garancin, oder, unter Zusatz von wenig Kreide, unmittelbar zum Färben dienen. — Die schwefligs. Lösung, welche Alizarin, Purpurin, gelbe Farbstoffe, eine harzige schwarzgrüne Substanz, ferner Gummi, Zucker, Pectinkörper und andere in Wasser lösliche Bestandtheile des Krapps enthält, hat eine lebhafte dunkle Orangefarbe und bleibt bei Luftabschlufs lange unverändert. Zuweilen setzt sich daraus ein schwacher brauner Niederschlag ab. War die Salzsäure in einem kleinen Ueberschufs angewandt, so bildet sich nach einiger Zeit ein halbkrystallinisches, lebhaft zinnober-

(1) Rép. chim. appliquée III, 85, 165, 223, 276; kurzer Auszug aus Bulletin de la société industr. de Mulhouse 1861, XXXI, 9 in Dingl. pol. J. CLX, 73.

Farbstoffe des Krapps.

rothes Sediment von Purpurin. Aus dieser Lösung, die unmittelbar als Färbebad für Wolle dienen kann, lassen sich die Farbstoffe selbst oder Farblacke leicht erhalten. Zur Abscheidung der ersteren wird die Flüssigkeit mit 2-3 pC. ihres Volums an concentrirter Schwefelsäure, oder bei kalkreichem Krapp mit 3-5 pC. concentrirter Salzsäure versetzt und nicht über 50° bis 60° erwärmt; nach 20-30 Minuten hat sich ein schön rother Niederschlag von fast reinem Purpurin abgeschieden, das gesammelt und mit wenig kaltem Wasser abgewaschen wird. E. Kopp hält das Purpurin, dessen Reindarstellung auf diesem Wege leicht gelingt, besonders zur Herstellung von Dampffarben für geeignet. — Die braungelbe Mutterlauge wird nun 1-2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wodurch sich unter Kohlensäureentwickelung ein reichlicher schwarzgrüner Niederschlag von unreinem Alizarin abscheidet, in welchem neben letzterem Zersetzungsproducte des Chlorogenins und wohl auch des Zuckers durch die angewandte Säure enthalten sind. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit enthält jetzt, außer einer sehr kleinen Menge Alizarin, wovon sich der gröfste Theil noch allmälig abscheidet, keinen verwendbaren Farbstoff mehr; sie kann zur Darstellung von Garancin (durch mehrstündiges Kochen mit dem ausgelaugten Krapp) benutzt werden.

Das rohe Alizarin wird von Alkohol oder Holzgeist zum gröfsten Theil zu einer braungelben Flüssigkeit aufgenommen, welche beim Verdunsten ziemlich reines Alizarin hinterläfst. — Auch durch Sublimation kann dieses rohe Alizarin gereinigt werden, entweder (nicht ohne Verlust) nach Mohr's Verfahren, oder auf folgende Weise: Man knetet in dünnen Stärkekleister, in welchem etwas Salmiak gelöst ist, soviel unreines Alizarin ein, dafs die Masse noch plastisch bleibt, und formt aus derselben flache, einige Millimeter dicke Kuchen, welche man nach völligem Austrocknen auf einem dünnen Kupfer- oder Eisenblech, dessen Ränder einige Centimeter aufwärts gebogen sind

Farbstoffe des Krapps.

und das man mit Papier bedeckt, einer allmälig steigenden Temperatur aussetzt. Die Kuchen bedecken sich an ihrer oberen Fläche mit einer reichlichen Sublimation von Alizarin, das nach dem Erkalten leicht abgenommen werden kann. Es wird mit wenig Wasser gewaschen und ist fast chemisch rein.

Zum Färben ist jedoch das rohe Alizarin, nachdem die anhängende Säure weggewaschen worden, unter Zusatz von 0,1 bis 0,2 seines Gewichtes an Kreide, unmittelbar anwendbar und liefert reiche und dauerhafte Farbentöne. Es hinterläfst hierbei nach der völligen Erschöpfung durch kochendes Wasser ein schwarzgrünes harziges Pulver. Alkalien und Alkalisalze, die in der Absicht angewandt wurden, das Alizarin mit Zurücklassung dieses grünen Harzes zu lösen, erwiesen sich nicht nützlich.

Rothe und rosenfarbene Lacke können aus dem ersten concentrirten schwefligs. Auszug durch fractionirte Fällung in der Wärme mit essigs. oder unterschwefligs. Thonerde oder auch mit Alaun und kohlens. Natron (mit der Vorsicht, dafs die Flüssigkeit stets sauer bleibt) erhalten werden. Die letzte Lauge hält gelben oder braungelben Farbstoff. Kopp beschreibt noch folgende Modification des Verfahrens, die das Alizarin sogleich rein liefert: Nachdem die schwefligs. Lösung zur Abscheidung des Purpurins wie angegeben behandelt worden ist, setzt man der gelbbraunen Mutterlauge Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction zu und erhitzt zum Sieden. Alles Alizarin scheidet sich als dunkelvioletter Alizarinkalk ab, der gesammelt, gewaschen und dann noch feucht mit überschüssiger Salzsäure zersetzt wird. Das gefällte Alizarin, durch Waschen mit wenig Wasser von der Salzlösung befreit, stellt nach dem Trocknen eine gelbe, leicht pulverisirbare und leicht sublimirbare Substanz dar. Die saure Mutterlauge scheint nur noch gelben Farbstoff zu enthalten; auch die alkalische Flüssigkeit, woraus der Alizarinkalk gefällt wurde, ist von brauchbaren Farbstoffen frei; sie enthält Chlorogenin und

fast den ganzen Zuckergehalt des Krapps; durch Gährung und Destillation läfst sich daraus Alkohol gewinnen.

Die mit heifsem Wasser dargestellten Auszüge enthalten gleichfalls kleine Mengen von Alizarin und Purpurin, nebst Gummi und Pectinkörpern. Sie werden noch heifs mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, wodurch der Purpurin- und Alizaringehalt fast völlig als violette Kalkverbindungen gefällt werden, aus welchen sich durch Erhitzen mit Salzsäure der Farbstoff abscheiden läfst.

Kopp erhielt nach diesem Verfahren bei einem in kleinem Mafsstabe und mit Sorgfalt ausgeführten Versuch aus 100 Grm. Elsässer Krapp:

1,85 Grm. Purpurin,
3,15 „ grünes Alizarin } bei 40° getrocknet,
0,30 „ gelbes „ } bei 40° getrocknet,
42,0 „ Krapprückstand bei 40° getrocknet,
35,0 „ „ in Garancin verwandelt und bei 100° getrocknet,

deren gesammtes Färbevermögen Er als dem $1^1/_2$fachen des Krapps, wenn derselbe in Substanz verwandt wird, entsprechend betrachtet. — Bezüglich der Anwendbarkeit der einzelnen Krappauszüge und ihres eingehend besprochenen Verhaltens zu Reagentien müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Verschiedene Farbstoffe.

H. Ludwig (1) hat einen Auszug aus einer von Fabre (2) veröffentlichten Druckschrift über die Verfälschungen des Krapps gegeben und im Anschlufs hieran eigene Beobachtungen über die characteristischen Reactionen verschiedener farbstoffhaltiger Hölzer, Rinden u. s. w. mitgetheilt. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

Farbstoff aus Rothholz.

Dale (3) liefs sich in England ein Verfahren patentiren, den Farbstoff des Rothholzes (*bar wood, camwood, redwood*) durch verdünnte heifse Kalilauge zu extrahiren

(1) Arch. Pharm. [2] CVI, 274; Chem. Centr. 1861, 529. — (2) Mémoire sur les altérations frauduleuses de la Garance et de ses dérivés . . . par M. D. Fabre. Avignon 1860. — (3) Aus Repertory of Patent Inventions 1860, 500 in Dingl. pol. J. CLX, 318; Chem. Centr. 1861, 640.

und aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zu fällen. Das Alkali soll nur in der zur Sättigung der sauren Bestandtheile des Holzes erforderlichen Menge, nicht im Ueberschufs angewandt werden. Bolley (1) hält die Angabe für wenig Vertrauen erweckend.

Farbstoff aus Rhamnus cathartica.

Der von der Handelskammer zu Lyon für die Darstellung eines dem chinesischen Lo-kao gleichkommenden Farbstoffs aus einheimischen Pflanzen ausgesetzte Preis ist Charvin zuerkannt worden. Glenard (2) hat über die Darstellung und Eigenschaften dieses von Charvin aus der Rinde des Kreuzdorns (Rhamnus cathartica) dargestellten Productes berichtet.

Indigpurpur.

L. und E. Boilley (3) haben die Darstellung eines (in England für Johnson patentirten) „Purpurblaus" aus Indigo (wohl sulfindigs. oder sulfophönicins. Natron) beschrieben. Der fein gepulverte Indigo wird in sein 10- bis 20 faches Gewicht schmelzenden sauren schwefels. Natrons eingetragen und die Mischung unter Umrühren erhitzt, bis eine Probe derselben Wasser violett färbt. Der entstandene Teig wird sodann mit dem 70-80 fachen Gewichte Wasser innig gemischt, der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz (2 Pfd. auf 1 Pfd. des Teiges) gefällt und mit kochsalzhaltigem Wasser abgewaschen. Nach dem Trocknen stellt er eine aus verwebten seidigen Krystallen bestehende Masse von Kupferglanz dar. Ueber die Löslichkeit dieses Farbstoffs, sein Verhalten zu verschiedenen Agentien und seine Anwendbarkeit zum Färben hat Pauffert (4) berichtet.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Breiten-

(1) Aus schweizer. polytechn. Zeitschrift 1861, VI, 64 in Dingl. pol. J. CLX, 319. — (2) Aus Bulletin de la société d'encouragement 1860, November, 677 durch polytechn. Centralbl. 1861, 401 in Dingl. pol. J. CLX, 144; Chem. Centr. 1861, 248. — (3) Aus London Journal of arts 1861, Jan. 27 in Dingl. pol. J. CLIX, 318; aus Repertory of Patent Inventions 1860, Dec., 502 in Rép. chim. appliquée III, 184, wo E. Kopp daran erinnert, dafs sulfopurpurs. Natron schon 1853 von Häffely zum Färben empfohlen wurde. — (4) Rép. chim. appliquée III, 215, wo Proben gefärbter Stoffe beiliegen; hieraus in Dingl. pol. J. CLXI, 231.

lohner (1) erhielt Derselbe, indem Er auf Kreosot (aus Torftheer) Ammoniak im Status nascens bei einer Temperatur von 180-220° einwirken liefs, ein Destillat, bestehend aus einer wässerigen blauen Flüssigkeit und einem grünlichbraunen Oel. — Photogen entzog dem wässerigen Destillat den Farbstoff und färbte sich rosenroth. Das grünlichbraune Oel gab mit Natronlauge eine smaragdgrüne Mischung, aus welcher Säuren ein rubinrothes Oel abschieden. Bezüglich des Verhaltens dieses „Proteolin" genannten Oeles müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Farbstoff aus Kreosot.

Rosolsäure kann nach Jourdin (2) leicht durch Erhitzen von Carbolsäure mit Natron (?) und Quecksilberoxyd erhalten werden. Die Reaction erfolgt bei einer Temperatur, die unter 150° liegt und ist in 10 Minuten beendigt, worauf man das zähflüssige, beim Erkalten erstarrende rosols. Natron, das einer weiteren Reinigung nicht bedarf, übrigens nach der angewandten Menge des Oxydationsmittels verschiedene Färbung zeigt, vom reducirten Quecksilber abgiefst. Jourdin giebt noch an, dafs auch beim Erhitzen von Carbolsäure mit Quecksilberchlorid unter Salzsäurebildung Rosolsäure entstehe, und hofft, dafs die rosols. Salze in der Färberei Anwendung finden können (3).

Rosolsäure.

Ueber Färbeversuche mit isopurpurs. Kali (4) hat Dollfuss (5) berichtet.

Isopurpurs. Kali.

Nach Fr. Kuhlmann (6) geht der leicht verseifbare Theil des Baumwollenöls (*Dégras de l'huile de coton*), wenn er mit 3 bis 4 pC. concentrirter Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden (zuweilen ist längere Einwirkung nöthig) auf

Farbstoff aus Baumwollenöl.

(1) Dingl. pol. J. CLXI, 150; Chem. Centr. 1862, 197. — (2) Rép. chim. appliquée III, 217; Berichtigung III, 282. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 447; f. 1858, 458. — (4) Jahresber. f. 1859, 454. — (5) Rép. chim. appliquée III, 280. — (6) Compt. rend. LIII, 444; Instit. 1861, 308; Rép. chim. appliquée III, 377. Eine kurze Notiz über die Reinigung des Baumwollenöls und die Gewinnung des Dégras ist im Auszug aus einer nicht veröffentlichten Abhandlung Kuhlmann's mitgetheilt Rép. chim. appliquée III, 389.

100° erhitzt wird, in einen schwarzblauen Körper über. Wird dieser mit warmem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und daraus wieder durch Wasser gefällt und schliesslich zur Entfernung fetter Säuren mit Naphta behandelt, so bleibt eine amorphe, aschenfreie Substanz von „unvergleichlich reiner“ dunkelblauer Farbe. Sie ist in der Kälte in 90procentigem Alkohol, sowie in Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich, mehr in reinem Aether, der 12 pC. seines Gewichts aufnimmt. Aus den in der Wärme gesättigten Lösungen schlägt sich beim Erkalten ein Theil amorph nieder. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit Purpurfarbe und scheidet sich bei Wasserzusatz wieder unverändert ab; kochende Essigsäure, Salzsäure und Phosphorsäure wirken nicht darauf ein; alkalische Laugen lösen nur bei anhaltendem Sieden einen kleinen Theil auf, der durch Säuren wieder unverändert gefällt wird. Die Zusammensetzung dieses Farbstoffs, den Kuhlmann als eine wohl definirte chemische Verbindung von schwach sauren Eigenschaften betrachtet, entspricht der Formel $C_{34}H_{24}O_8$ (gefunden C 69,9; H 8,2; O 21,9). Färbeversuche fielen, wegen der Vergänglichkeit des Farbstoffs am Lichte, ungünstig aus.

Anilinfarbstoffe.

Die im Jahre 1861 veröffentlichten und im Jahresber. f. 1860 (S. 718 ff.) im Anschlufs an Früheres schon besprochenen Arbeiten und Discussionen über Natur und Zusammensetzung der Anilinfarbstoffe haben unsere Kenntnifs dieser Verbindungen nicht wesentlich gefördert. Es ist um so weniger Grund vorhanden, auf dieselben nochmals zurückzukommen, als neuere Untersuchungen von A. W. Hofmann auf die Geschichte einiger Anilinfarbstoffe ein erstes und helles Licht geworfen und zur Lösung vieler Widersprüche in den bisherigen Angaben den Schlüssel geliefert haben. Obschon die Besprechung dieser Arbeiten dem Bericht über organische Chemie für 1862 angehört, so theilen wir doch aus der auf Anilinroth be-

zūglichen Abhandlung (1) die wesentlichsten Ergebnisse, soweit sie den Gesichtspunkt feststellen, unter welchem diese Farbstoffe zu betrachten sind, hier im Auszuge mit.

Anilin-farbstoffe.

Hofmann isolirte die im Anilinroth enthaltene Base aus dem von Nicholson in grofsem Mafsstabe dargestellten (2), krystallisirten reinen essigs. Salz, durch Fällen der kochenden Lösung mit Ammoniak. Der gröfsere Theil scheidet sich als rosenroth gefärbter Niederschlag sogleich ab, der kleinere krystallisirt bei der Abkühlung des ammoniakalischen Filtrates in farblosen Tafeln oder Nadeln, die sich bei Luftzutritt hellroth, später dunkelroth färben, ohne dabei ihr Gewicht zu verändern. Diese Base, welcher Hofmann den Namen Rosanilin beigelegt hat, ist ein Triamin und hat wasserfrei die Formel $C_{40}H_{19}N_3$; sie bildet wahrscheinlich drei Reihen von Salzen, von welchen bis jetzt nur die mit 1 und mit 3 Aequivalenten Säure erhalten wurden. Die Salze mit 1 Aeq. (einer einbasischen) Säure bilden die rothen Anilinfarbstoffe; sie sind sehr beständig und leicht krystallisirbar; ihre Krystalle zeigen im auffallenden Lichte grünen Metallglanz, im durchfallenden sind sie roth und bei einigermafsen dicken Schichten undurchsichtig, sie sind meist schwerlöslich; ihre wässerige und alkoholische Lösung hat die bekannte Scharlachfarbe. Die Salze mit 3 Aeq. Säure sind ebenfalls krystallisirbar, jedoch viel löslicher; sie zeigen sowohl im festen Zustand wie in Lösung eine gelbbraune Farbe und werden durch viel Wasser in freie Säure und einsäuriges Salz zersetzt. Durch Reductionsmittel geht das Rosanilin in eine farblose (und farblose Salze bildende), um 2 Atome Wasserstoff reichere Base, das Leucanilin $C_{40}H_{21}N_3$ über, das durch schwache

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 2; Chem. News V, 130, 141, 155; Pharm. J. Trans. [2] III, 572; Ann. ch. phys. [3] LXV, 207; Compt. rend. LIV, 428; J. pr. Chem. LXXXVII, 226; Chem. Centr. 1862, 570, 587; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 322; Dingl. pol. J. CLXV, 60. — (2) Nach welchem Verfahren ist nicht angegeben.

Anilinfarbstoffe.

Oxydationsmittel wieder in Rosanilin zurückverwandelt werden kann. Hofmann hat dieses Leucanilin auch aus dem Fuchsin des Handels dargestellt.

E. Kopp (1) hat erörtert, wie die meisten bisher beobachteten und so verschieden aufgefafsten Eigenschaften des Anilinrothes durch die von Hofmann ermittelten Thatsachen eine einfache und befriedigende Erklärung finden. Es sind hiernach die mit verschiedenen Säuren, Sauerstoffsalzen oder Haloïdverbindungen dargestellten Farbstoffe, wenn auch als solche nicht identisch, doch nur verschiedene Salze einer und derselben Basis (2). Werden sie aus ihrer sauren Lösung durch Wasser oder aus der neutralen durch ein Alkalisalz gefällt, so kann in Folge der verschiedenen Löslichkeit der Rosanilinsalze Doppelzersetzung stattfinden und der Niederschlag ein Gemenge mehrerer Salze sein. Wird z. B. salzs. Rosanilin aus einer wässerigen Lösung durch Chlornatrium gefällt; so ist der Niederschlag wieder salzs. Salz; geschieht die Fällung mit salpeters. Kali, so ist der Niederschlag ein Gemenge von salpeters. und salzs. Salz; wird die Lösung mit Schwefelsäure anhaltend erhitzt uud dann nach der Neutralisation durch salpeters. Kali gefällt, so ist der Niederschlag salpeters. Salz und folglich, wie Bolley (3) gefunden hatte, chlorfrei. Wird das essigs. Salz in Salzsäure gelöst und die gelbe Lösung durch Wasserzusatz gefällt, so ist der Niederschlag wesentlich salzs. Salz. Zusatz von freien Alkalien bringt die Farbe durch Ausscheidung des Rosanilins zum Verschwinden; mit der Sättigung durch eine Säure oder mit dem Verdunsten des Ammoniaks kehrt sie jedoch wieder.

(1) Rép. chim. appliquée IV, 148. — (2) Wie Willm schon für Fuchsin und Azaleïn vermuthet hatte; Jahresber. f. 1860, 726; doch ist die Identität der Base in allen Varietäten des Anilinrothes experimentell noch nicht nachgewiesen. — (3) In der Jahresber. f. 1860, 722 angef. Abhandlung.

Anilinfarbstoffe.

Die widersprechenden Ansichten von Persoz, de Luynes und Salvétat einerseits und Dollfus-Galline andererseits bezüglich der Identität des aus Chlorkohlenstoff und Anilin erhaltenen Farbstoffs mit Fuchsin sind bereits im Jahresbericht für 1860 (S. 719) mitgetheilt; auch ist dort angeführt, dafs Monnet und Dury dieses Roth nach Hofmann's ursprünglichem Verfahren (durch Erhitzen der Mischung in geschlossenen Gefäfsen) im grofsen Mafsstabe darstellten. Nach Lauth (1) läfst sich jedoch die von Hofmann angegebene Reaction auch ohne Anwendung höheren Drucks in der Weise zur Darstellung von Anilinroth benutzen, dafs man das, die Mischung von Chlorkohlenstoff und Anilin enthaltende, auf 170-180° zu erhitzende Gefäfs mit einer Kühlvorrichtung verbindet, welche das beim Beginn der Einwirkung verflüchtigte Chlorid wieder in den Apparat zurückführt.

Im Jahresber. f. 1860 S. 731 ist E. Kopp's Untersuchung des rothen Farbstoffs, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Anilin entsteht und von Kopp als Mononitrotrianilin betrachtet wurde, bereits besprochen. Kopp fand ferner (2), dafs in diesem Farbstoff ein Theil des Wasserstoffs durch Alkoholradicale ersetzt werden kann und dafs die so erzeugten methyl- oder äthylhaltigen Farbstoffe violett sind. Letzere Angabe hat Lauth (3) bestätigt. Er erhielt bei der Behandlung von Methylanilin mit salpeters. Quecksilberoxydul, mit Arsensäure und mit saurem chroms. Kali violettblaue Farbstoffe, mit Chlorkalk ein Blau, das durch Säuren in Grün überging. Diese Methylanilinfarbstoffe sind im Lichte sehr vergänglich und zum Färben unbrauchbar.

Nach Lauth (4) vereinigt die Jodsäure die Wirkungs-

(1) Rép. chim. appliquée III, 416. — (2) Compt. rend. LII, 363. — (3) Rép. chim. appliquée III, 345. — (4) Rép. chim. appliquée III, 274; Dingl. pol. J. CLXII, 57. Lauth giebt hier noch an, dafs Anilinroth auch beim Erhitzen einer Mischung von Anilin und Nitrobenzol mit

Anilinfarbstoffe.

weise aller bis jetzt zur Darstellung von Anilinfarbstoffen benutzten Oxydationsmittel, so dafs mit derselben rother, violetter, blauer und grüner Farbstoff erhalten werden kann. Setzt man Anilin tropfenweise zu syrupdicker Jodsäure, so entsteht sogleich ein tiefes Blau, das bei längerer Einwirkung wieder zerstört wird, indem die Masse sich heftig erhitzt, Jod- und Anilindämpfe entwickelt und eine poröse Kohle hinterläfst. Jodsäure, die mit ihrem 4- bis 5-fachen Volum Wasser verdünnt ist, giebt mit Anilin ein sattes Violett, das beim Erhitzen der Flüssigkeit in Roth übergeht. Mit sehr verdünnter Jodsäure erhält man ein harziges dunkelgrünes Product und eine rothe Lösung. Der in letzterer enthaltene Farbstoff wird durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien geht er in Gelb über. Auch jods. Kali giebt mit salzs. Anilin einen dunkelvioletten Farbstoff, der beim Erhitzen roth wird.

Von der Ansicht ausgehend, dafs Anilinviolett durch Reduction des Anilinrothes entstehe, hat Lauth (1) die Einwirkung verschiedener Reductionsmittel in wässeriger Lösung auf letzteres ohne günstigen Erfolg versucht, dagegen durch Zinnchlorür (und alle Metallsalze, welche durch Wasser zersetzt werden) sowohl als durch anorganische und organische Säuren aus der Lösung des Anilinrothes in Alkohol, Holzgeist, Essigsäure oder Aceton violette und blaue Farbstoffe erhalten. Lauth nimmt an, dafs hierbei Aldehyd entsteht, welchem diese Wirkung zukomme. Löst man irgend einen der als Anilinroth beschriebenen Farbstoffe in Alkohol, setzt dieser Lösung kleine Mengen eines Aldehyds (gewöhnliches Aldehyd, Valerylhydrür, Benzoylhydrür, Rautenöl, Anisöl), oder auch Schwe-

Zinnchlorür entsteht; das braune Product giebt mit Wasser eine Lösung, die alle Reactionen des Fuchsins zeigt. Auf die beiden einzelnen Stoffe wirkt Zinnchlorür nicht in derselben Weise. — (1) Aus Bulletin de la société industr. de Mulhouse in Rép. chim. appliquée III, 381; ferner III, 273; Bull. soc. chim. 1861, 78; Dingl. pol. J. CLXII, 55.

Anilinfarbstoffe.

felsäure und chroms. Kali zu und sättigt nach einiger Zeit mit Natron, so erhält man eine intensiv violettblaue oder bei längerem Contact rein blaue Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Eindunsten und Zusatz von Salzsäure abgeschieden werden kann. Die Mutterlauge enthält erhebliche Mengen von Ammoniaksalz. Auch die violetten Farbstoffe gehen bei derselben Behandlung in blaue über. — Dieses Anilinblau löst sich in Wasser, Weingeist, Essigsäure und Glycerin und kann aus diesen Lösungen in krystallinischen Blättchen von Kupferglanz erhalten werden. Salzlösungen schlagen es ganz vollständig nieder. In Säuren ist es mit gelber Farbe löslich und wird daraus durch Alkalien wieder gefällt; auch in reinen und kohlens. Alkalien löst es sich ohne Zersetzung mit gelber Farbe und scheidet sich beim Neutralisiren wieder ab. Gerbsäure fällt es in der Form einer in Wasser unlöslichen, in Weingeist schwer löslichen Verbindung. Es widersteht dem Lichte weniger als die anderen Anilinfarbstoffe, bei 200° wird es zerstört.

Auch Schäffer u. Gros-Renaud (1) haben, durch längeres Sieden einer alkalischen Auflösung von Gummilack mit Anilinroth, einen blauen Farbstoff dargestellt, dem der Name „Mülhäuser Blau“ beigelegt worden ist.

Durch die Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin unter höherem Druck erhielten Persoz, de Luynes und Salvétat, wie im Jahresbericht für 1860, S. 734 bereits mitgetheilt ist, einen blauen Farbstoff, den Sie als „Pariser Blau“ bezeichneten. In einer späteren Mittheilung (2) geben die genannten Chemiker bezüglich dieses Farbstoffs Folgendes an : Wenn die aus 9 Th. Zinnchlorid und 16 Th. Anilin durch 30stündiges Erhitzen auf 180° im zuge-

(1) Aus Bulletin de la société industr. de Mulhouse XXXI, 238 in Rép. chim. appliquée III, 278; Dingl. pol. J. CLX, 453. — (2) Compt. rend. LII, 700; Rép. chim. appliquée III, 170 mit Bemerkungen von Barreswil; Dingl. pol. J. CLX, 390; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 274.

Anilinfarbstoffe.

schmolzenen Glasrohr erhaltene klebrige schwarze Masse mit kochendem Wasser behandelt wird, so erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Kochsalz der blaue Farbstoff gefällt wird, während ein grüner gelöst bleibt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz gereinigt, dann aus seiner Lösung durch wenig Salzsäure gefällt und mit salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, bis sich das Waschwasser blau färbt. So dargestellt ist der Farbstoff amorph; aus der gesättigten Lösung in kochendem Alkohol krystallisirt er beim Erkalten in blauen, dem schwefels. Kupferoxydammoniak ähnlichen Nadeln. — Beim Erhitzen schmilzt er und giebt unter Zersetzung violette Dämpfe. In Wasser, Holzgeist, Alkohol und Essigsäure ist er löslich, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff; aus seiner wässerigen Lösung wird er durch Säuren, Alkalien und viele Salze gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er mit Amberfarbe gelöst, Wasserzusatz ruft die blaue Farbe wieder hervor; Chromsäure verändert ihn nicht, während Chlor und Salpetersäure ihn zerstören; schweflige Säure und andere Reductionsmittel sind ohne Wirkung.

Gratrix (1) wurde in England ein Verfahren patentirt, Anilinpurpur durch 24stündige Digestion von Anilin (1 Th.) mit salpeters. Kupfer (3 Th.) und Wasser (4 Th.), Filtriren und Kochen des Filtrates, wobei der Farbstoff gefällt wird, darzustellen. — Anilinroth erhält Derselbe durch Erhitzen von Anilin (5 Th.) mit salpeters. Antimonoxyd (?) (4 Th.); statt des letzteren lasse sich auch salpeters. Nickeloxydul anwenden.

Crossley (2) hat beobachtet, dafs eine Mischung von Anilin und Schwefelkohlenstoff sich nach einigen Tagen

(1) Aus London Journal, Juli 1861, 28 durch polytechn. Centralblatt 1861, 1227 in Chem. Centr. 1861, 784. — (2) Chem. News IV, 196.

unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in eine rahmfarbige, fettige Substanz verwandelt, woraus durch Zusatz von wenig rauchender Salpetersäure neben einem schmutzigbraunen ein carmoisinrother Körper gebildet wird. — G. Schnitzer (1) hat die Darstellung von Anilinroth (aus Anilin und Quecksilberchlorid) und die von Chinolinroth und Chinolinblau (aus Chinolin und Jodamyl, nach dem von Williams (2) gegebenen Verfahren) beschrieben; über das Verhalten einiger Anilinfarbstoffe gegen Säuren und Alkalien hat H. Reinsch (3) Mittheilung gemacht.

Farbstoffe aus Cinchonin.

Nach einer Notiz von H. Köchlin (4) lassen sich auch aus Cinchonin, durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid oder -jodid, mit Weinsäure, Oxalsäure oder Phosphorsäure, ferner mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_4, mit Jodäthyl oder Jodamyl, rothe und violettrothe, in Weingeist, Holzgeist und Aether lösliche, durch verdünnte Säuren unveränderliche Farbstoffe darstellen. Genauere Angaben über Darstellung und Eigenschaften derselben fehlen.

Farbstoffe aus Naphtalin.

Die Darstellung von Farbstoffen aus Naphtalinderivaten ist im Jahre 1861 Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen.

Z. Roussin (5) hat, unbekannt mit früheren Untersuchungen desselben Gegenstandes, über die Einwirkung des salpetrigs. Kali's auf salzs. Naphtylamin und den dabei entstehenden Körper (Nitrosonaphtylin) (6) bezüglich seiner Anwendbarkeit zum Färben, sowie über einen zweiten

(1) Aus Gewerbeblatt aus Württemberg Nr. 19 durch Chem. Centr. 1861, 636. — (2) Jahresber. f. 1860, 735. — (3) N. Jahrb. Pharm. XVI, 280. — (4) Rép. chim. appliquée III, 380. — (5) Compt. rend. LII, 796; Instit. 1861, 151; Rép. chim. pure III, 289; Zeitschr. Chem. Pharm. IV, 298; aus Moigno's Cosmos 1861, April in Dingl. pol. J. CLX, 221; J. pharm. [3] XL, 118. — (6) Vgl. über diesen von Perkin und Church entdeckten Körper Jahresber. f. 1856, 607. Die Priorität Ihrer Entdeckung und Untersuchung wurde von E. Kopp in Compt. rend. LII, 860 und von Barreswil in Rép. chim. appliquée III, 172 gewahrt und von Roussin in seiner zweiten Abhandlung anerkannt.

Farbstoffe aus Naphtalin.

Farbstoff Mittheilung gemacht, der sich beim Erhitzen des rohen zinnsalzhaltenden salzs. Naphtylamins (s. Seite 643) im Oelbade auf 230°-250° bildet. Ein grofser Theil des Salzes sublimirt hierbei; in der Retorte bleibt eine schwarze gesinterte Masse, die, fein zerrieben, mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet, in kochendem Alkohol fast völlig mit violettrother Farbe löslich ist. Die mit dieser Lösung gefärbten Stoffe zeigten sich gegen die Einwirkung des Lichtes, der Säuren und Alkalien sehr beständig.

Du Wildes (1) hat in einer vorläufigen Notiz über die Einwirkung der salpeters. Salze der Oxyde des Quecksilbers auf Naphtylamin berichtet. Wird diese Base mit $^1/_3$ ihres Gewichtes an salpeters. Quecksilberoxydul oder -oxyd im Wasserbade erhitzt, so färbt sie sich alsbald dunkler und wird in kurzer Zeit ganz schwarz. Entfernt man sogleich vom Feuer (bei längerem Erhitzen findet heftige Entwickelung salpetriger Dämpfe statt und es bleibt nur ein kohliger Rückstand), so verläuft die Reaction ohne Gasentwickelung; am Boden des Gefäfses befindet sich metallisches Quecksilber. — Der so erhaltene Körper ist schwarz, klebrig, in der Wärme leicht schmelzbar, in Wasser und in dem leichten Steinkohlentheeröl unlöslich; mittelst des letzteren kann man ihm unzersetztes Naphtylamin entziehen. Er löst sich in Holzgeist, Alkohol und Aether mit schön violetter Farbe; Zeuge nehmen den Farbstoff aus diesen Lösungen auf; er wird jedoch durch Alkalien und schon durch Aussetzen an die Luft verändert.

(1) Rép. chim. appliquée III, 172; Dingl. pol. J. CLXII, 293. Bezüglich der Darstellung des Naphtylamins giebt Du Wildes an, dafs es wesentlich sei, die nach Béchamp's Verfahren erhaltene Mischung von essigs. Eisenoxydul und Naphtylamin zur Isolirung der Base mit Aetzkalk und nicht mit Kalkhydrat zu destilliren, insofern durch letzteres der gröfste Theil des Naphtylamins wieder in Naphtalin zurückverwandelt werde.

Farbstoffe aus Naphtalin.

Du Wildes nennt diesen (dem Naphtameïn (1) Piria's ähnlichen oder damit identischen) Körper Naphtylamin-Violett.

Scheurer-Kestner (2) theilt mit, dafs Er, gemeinschaftlich mit P. Richard, schon im Jahre 1860 aus Naphtylamin sowohl durch Zinnchlorid und durch Quecksilberchlorid, als durch Salpetersäure (bei dieser gehe die Einwirkung leicht bis zur völligen Zerstörung des Naphtylamins) und durch salpeters. Quecksilber (*nitrate de mercure*) einen violettrothen Farbstoff erhalten habe, der durch kochendes Wasser, unter Zusatz von Weingeist oder Essigsäure ausgezogen und aus der Lösung durch Kochsalz oder kohlens. Natron gefällt werden kann. Bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Naphtylamin oder durch Kochen des violettrothen Körpers mit Naphtylamin wird ein graublauer Farbstoff erhalten. Scheurer-Kestner bespricht das Verhalten dieses Naphtylaminrothes und hebt gleichfalls seine Zerstörbarkeit durch concentrirte Alkalien und seine Vergänglichkeit am Lichte hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, die auf Wasserzusatz wieder in Roth übergeht; die übrigen concentrirten Säuren wirken nicht darauf ein, was zu seiner Unterscheidung von Anilinroth dienen kann, das durch concentrirte Säuren gelb wird.

Carey Lea (3) hat die Beobachtung gemacht, dafs bei der Darstellung von Naphtylamin nach Béchamp's Verfahren, wenn die Mischung vor dem Zusatz von caustischem Alkali erhitzt wird, eine schwach roth gefärbte Flüssigkeit destillirt, welche auf Zusatz von verdünnten

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 507; f. 1857, 391. — (2) Compt. rend. LII, 1182; die ursprüngliche Mittheilung Kestner's ist am 15. Novbr. 1860 der Société industrielle de Mulhouse übergeben; Rép. chim. appliquée III, 262, 313; aus Bulletin de la société industr. de Mulhouse 1861, XXXI, 324 in Dingl. pol. J. CLXII, 295; J. pr. Chem. LXXXIV, 183. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXII, 211; Chem. News V, 73.

Farbstoffe aus Naphtalin.

Mineralsäuren violett, dann beim Erhitzen dunkel purpurblau wird und nach einiger Zeit einen schwarzen krystallinischen Niederschlag liefert, von welchem bei weiterem Erhitzen noch mehr erhalten wird. Die Mutterlauge ist braun und trüb. Die Krystalle sind schwarz mit grünem metallischem Reflex und lösen sich in Alkohol mit blutrother Farbe auf, welche bei Zusatz von sehr wenig Schwefel- oder Salpetersäure in Scharlachroth, zuletzt in Purpurblau übergeht und sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht verändert, durch heifse Salpetersäure aber strohgelb wird. Lea hat diese noch nicht näher untersuchte Substanz Jonnaphtin genannt. Aus der braunen Mutterlauge schlägt Ammoniak dunkle Flocken nieder, welche durch verdünnte Schwefelsäure mit zweifach-chroms. Kali geschwärzt werden und dann mit verdünnter Salpetersäure eine violette Lösung geben. In Wasser und in Alkohol sind sie unlöslich. — Die Auflösung von Binitronaphtalin in ammoniakalischem Weingeist wird nach Lea beim Erhitzen mit einer Lösung von schwefligs. Ammoniak intensiv rosenfarben.

Roussin (1) bespricht in einer zweiten Mittheilung das Verhalten des Binitronaphtalins zu alkalischen Reductionsmitteln. Er fand, dafs es durch wässerige Lösungen der alkalischen Schwefelmetalle (Schwefelammonium ausgenommen) schon in der Kälte, schneller bei 100°, in rothe, violette oder blaue Farbstoffe übergeht. Eben so leicht entsteht bei der Einwirkung einer Auflösung von Zinnoxydulsalz in caustischem Alkali in der Kälte in einigen Stunden, bei 80° augenblicklich ein violettblauer, in Holzgeist, Alkohol und Schwefelkohlenstoff zu violetten Flüssigkeiten löslicher Niederschlag. Dieser Farbstoff widersteht dem Wasser, den alkalischen Laugen und starken Säuren und scheint sich auch im Lichte nicht zu verän-

(1) Compt. rend. LII, 967; Dingl. pol. J. CLX, 448.

Farbstoffe aus Naphtalin.

dern. — Auch eine kochende concentrirte Lösung von Cyankalium giebt mit Binitronaphtalin einen dunkelblauen, in kaltem Wasser unlöslichen, in kochendem, sowie in Alkohol löslichen Farbstoff.

In einer dritten Abhandlung (1) hebt Roussin hervor, dafs Binitronaphtalin bei Anwesenheit freier Säure den Reductionsmitteln widerstehe und auch durch concentrirte Schwefelsäure bei 250° nicht verändert werde; dafs diese Beständigkeit an jene des Alizarins erinnere und nebst den bekannten Beziehungen des letzteren zur Naphtylgruppe Ihn veranlafst habe, die Ueberführung des Binitronaphtalins in Alizarin zu versuchen. Diese gelinge auf folgende Weise : Man erhitzt ein Gemenge von Binitronaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Porcellanschale im Sandbade und trägt, wenn alles gelöst und die Temperatur auf 200° gestiegen ist, gekörntes Zink allmälig in kleinen Mengen ein. Die Reaction, die unter Entwickelung von schwefliger Säure sogleich beginnt, ist beendet, wenn ein Tropfen der Mischung mit Wasser eine intensiv dunkelviolette Farbe giebt. (Zinn, Eisen, Quecksilber, Kohle und überhaupt alle Körper, welche Schwefelsäure bei hoher Temperatur reduciren, wirken ebenso wie Zink.) Bei der Verarbeitung gröfserer Mengen, zu raschem Zusatz des Zinks und zu hoher Temperatur wird die Einwirkung zuweilen so heftig, dafs die Schwefelsäure ins Kochen geräth und Ströme von weifsen Dämpfen entwickelt werden; die Ausbeute an Farbstoff ist dann verringert. — Die flüssige Mischung wird abgegossen, mit dem 8-10fachen Volum Wasser zum Sieden erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil des Farbstoffs als eine aus feinen nadelförmigen Krystallen bestehende Gallerte aus, die noch farbstoffhaltige Mutter-

(1) Compt. rend. LII, 1033; Instit. 1861, 191; Chem. News III, 329; Zeitschr. Chem. Pharm. IV, 383; J. pr. Chem. LXXXIV, 180; Dingl. pol. J. CLX, 450; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 815.

Farbstoffe aus Naphtalin.

lauge kann nach vorläufiger Sättigung zum Färben verwandt werden. Der so erhaltene Farbstoff ist in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich und verwandelt sich zwischen 215° und 240° in einen gelben Dampf, der sich zu dunkelrothen Krystallen verdichtet. Auch in allen anderen Eigenschaften schien er, nach Roussin, mit Alizarin übereinzustimmen. — Dumas (1) erklärte jedoch die Identität desselben mit Alizarin für nicht genügend bewiesen, und Jacquemin (2) beobachtete auch im Verhalten des neuen Körpers Abweichungen von dem des Alizarins. Er fand, dafs derselbe in verdünnter Schwefelsäure etwas löslich ist, mit Alkohol und mit Aether violette Lösungen giebt, aus seinen purpurfarbenen Lösungen in Kali oder Ammoniak durch Thonerdesalze als violette Lackfarbe gefällt wird und auf Alaunbeize violett, auf Eisenbeize grau färbt; während Alizarin in verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist, sich in Alhohol und in Aether mit gelber Farbe löst, mit Kali und Ammoniak purpurfarbene Lösungen bildet, aus denen Thonerdesalze rothe Lackfarben fällen, ferner auf Alaunbeize roth, auf Eisenbeize violett färbt.

Roussin (3) theilte in einer folgenden Notiz, worin er nochmals die Aehnlichkeiten beider Körper hervorhebt und über Färbeversuche, welche Balard anstellte, berichtet (Alizarinroth wurde durch Seifenbäder lebhafter, der neue Farbstoff violett), die Resultate der Analyse mit, welche über die Verschiedenheit beider Substanzen keinen Zweifel lassen. (Es wurden erhalten C 63,3-63,5; H 2,1-2,3; während Alizarin C 68,96; H 3,45; und Purpurin C 66,67; H 3,70 verlangen.) Roussin ist jetzt der Ansicht, dafs der neue Farbstoff dem Alizarin oder Purpurin sehr nahe steht.

(1) Compt. rend. LII, 1036. — (2) Compt. rend. LII, 1180; J. pr. Chem. LXXXIV, 182; Dingl. pol. J. CLXI, 71; kurze Anzeige in Chem. Centr. 1861, 816. — (3) Compt. rend. LII, 1177; J. pr. Chem. LXXXIV, 181; Chem. Centr. 1861, 607; Dingl. pol. J. CLXI, 69.

Farbstoffe aus Naphtalin.

E. Kopp (1) hat für dieses Pseudo-Alizarin den Namen Naphtazarin vorgeschlagen.

Tichborne (2) hat einige bei der Darstellung von Roussin's Farbstoff zu beachtende Vorsichtsmafsregeln besprochen. Er giebt weiter an, dafs der aus Binitronaphtalin durch Mehrfach-Schwefelkalium entstehende Farbstoff durch unterschwefligs. Kali sogleich zerstört wird, und findet, dafs schwefels. Eisenoxydul mit überschüssigem Kali aus Binitronaphtalin das schönste Roth erzeugt.

J. Persoz (3), hat von der (in Gemeinschaft mit Martel gemachten) Beobachtung ausgehend, dafs eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure in höherer Temperatur Farbstoffe aus Naphtalin erzeugt, die Einwirkung der Schwefelsäure auf Binitronaphtalin geprüft und gefunden, dafs bei höheren Temperaturen ohne Intervention eines Reductionsmittels Farbstoffe entstehen, deren Nuance von Roth bis Blau wechseln kann. Einen violettblauen Körper erhält man nach Persoz durch Erhitzen des Binitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure (bis 250° färbt sich die Mischung, wie Roussin angegeben, nur gelblich, bei 300° nimmt sie eine dunklere, zuletzt braunrothe Farbe an; gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure), bis ein Tropfen der Mischung mit Wasser einen dunkelvioletten Niederschlag giebt, Eingiefsen der erkalteten Masse in eine gröfsere Menge Wasser, Erhitzen zum Sieden und Filtriren. Auf dem Filtrum bleibt eine schwarze Masse, woraus durch Schwefelkohlenstoff noch Farbstoff extrahirt werden kann; aus dem wässerigen Filtrate scheidet sich der gröfste Theil des Farbstoffs beim Erkalten ab, ein kleinerer bleibt gelöst. Dieser Farbstoff ist sublimirbar, wenig löslich in Wasser, Aether, Benzol und Schwe-

(1) Rép. chim. appliquée III, 411. — (2) Chem. News IV, 197. — (3) Compt. rend. LII, 1178; Instit. 1861, 189; Rép. chim. appliquée III, 261, kurze Notiz; J. pr. Chem. LXXXIV, 182.

felkohlenstoff, leicht in Holzgeist und Alkohol und zeigt in seinem Verhalten, bezüglich dessen wir auf die Abhandlung verweisen müssen, Analogieen mit Alizarin.

Nach einer Mittheilung von Troost (1) hat Derselbe schon seit Juli 1860 aus Binitronaphtalin durch die Einwirkung alkalischer Reductionsmittel (Einfach- und Mehrfach-Schwefelmetalle, Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle, Cyan- und Schwefelcyanmetalle) sowohl rothe, als violette und blaue Farbstoffe erhalten. Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle insbesondere liefern ein Violett, das in Alkalien löslich sei, durch verdünnte Säuren aus dieser Lösung gefällt werde und sich in rothen und blauen Farbstoff zerlegen lasse. Troost hebt als wesentlich noch hervor, dafs freies Alkali nicht vor dem Reductionsmittel einwirken dürfe, weil sich dem Violett sonst eine braune Substanz beimischt, ferner dafs das Binitronaphtalin von Nitro- und Trinitroverbindung frei sein müsse.

Eine Zusammenstellung des bezüglich der vom Naphtalin abgeleiteten Farbstoffe bis jetzt Bekannten haben Scheurer-Kestner (2) und E. Kopp (3) gegeben; ein kurzes Resumé der Darstellung und Anwendung von Anilin-, Naphtalin- und Chinolinfarbstoffen hat auch W. H. Perkin (4) veröffentlicht.

Färben mit Berlinerblau.

Nach Breuer (5) geben Blutlaugensalz und Oxalsäure, in Wasser gelöst und durch Gummi verdickt, ein Dampfblau, welches dem Garancinfärbebade, der Seifenpassage und dem kochenden Kreidebade widersteht. Die mit der Mischung bedruckten Gewebe werden gedämpft und (zur Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs) durch ein heifses, sehr schwaches Bad von saurem chroms. Kali und

(1) In der S. 644 angef. Abhandl. — (2) Rép. chim. appliquée III, 262. — (3) Rép. chim. appliquée III, 308 u. 405. — (4) Chem. News III, 346; Sill. Am. J. [2] XXXII, 267; XXXIII, 416; Pharm. J. Trans. [2] III, 166; Dingl. pol. J. CLXIII, 372; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 700. — (5) Aus Bulletin de la société industr. de Mulhouse XXXI, 14 in Dingl. pol. J. CLXII, 146.

Kochsalz passirt. Bemerkungen über dieses Dampfblau (bei welchem die Oxalsäure nicht durch Salzsäure oder Schwefelsäure ersetzt werden kann) hat Schäffer (1) mitgetheilt.

Mineralfarben: Zinnober.

Firmenich (2) hat die Bereitung des Zinnobers aus Quecksilber und Schwefelkalium (nach Martius' Verfahren) beschrieben. Für die Schönheit des Productes ist es nach Firmenich wesentlich, reines Fünffach-Schwefelkalium (frei von unterschwefligs. und schwefels. Salz) anzuwenden, welches Er durch Glühen von 20 Th. schwefels. Kali mit 6 Th. Holzkohle, Lösen in wenig Wasser, Auskrystallisirenlassen des unzersetzten schwefels. Kali's und Sättigung der Lösung mit Schwefel in der Siedehitze darstellt.

Antimonoxyd.

J. Stenhouse und Hallett (3) stellen durch andauerndes gelindes Rösten des natürlichen Antimonoxydes, das von Borneo gegenwärtig nach England eingeführt wird, antimonige Säure dar, die als Oelanstrichfarbe wie Bleiweifs benutzbar ist und von schwefelwasserstoffhaltiger Luft nicht verändert wird. Eine gelbe Farbe (Neapelgelb) erhalten Sie durch Zusammenschmelzen des Antimonoxydes oder der antimonigen Säure mit Bleioxyd oder mit Bleioxyd und Zinkoxyd.

Blaue Bronce.

Zur Darstellung von blauem Broncepulver wird nach Bechmann (4) eine durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Zinn, 3 Th. arsenfreiem Antimon und $^1/_6$ Th. Kupfer erhaltene Legirung gepulvert, mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser (2 Liter auf 1 Kilogrm. Legirung) bei

(1) Dingl. pol. J. CLXII, 147. — (2) Aus polytechn. Centralblatt 1861, 1205 in Dingl. pol. J. CLXI, 370. — (3) Beide Darstellungsweisen wurden für England patentirt; aus Repertory of Patent Inventions 1861, Novb. 374 in Dingl. pol. J. CLXII, 373. Bezüglich der antimonigen Säure in Rép. chim. appliquée III, 288; Chem. Centr. 1861, 800. — (4) Aus dem bayerischen Kunst- und Gewerbeblatt 1861, 12 in Dingl. pol. J. CLX, 217; aus pol. Centralblatt 1861, 526 in Rép. chim. appliquée III, 222.

Luftabschlufs 12 Stunden digerirt und gut ausgewaschen. Das getrocknete gelbe Product nimmt dann beim Erhitzen im Oelbade (nicht über + 230°) eine schön blaue Farbe an.

Grüne Farben.

Gentele (1) hat die Darstellung von „Elsner's Grün" (zinns. Kupferoxyd) und „Titangrün" (von Elsner zuerst 1846 vorgeschlagen, vgl. Jahresber. f. 1847-48, 1058) beschrieben.

Chromgrün.

Nach Guignet (2) ist das von Arnaudon (3) beschriebene Chromgrün nicht Chromoxyd, sondern unlösliches metaphosphors. Salz. Es ändert seine Farbe in starker Glühhitze nur dann, wenn die Mischung von saurem chroms. Kali und phosphors. Ammoniak das erstere Salz im Ueberschufs enthält; waltet dagegen das phosphors. Ammoniak vor, so löst sich beim Auslaugen mit kochendem Wasser ein Theil der Verbindung in der freien Phosphorsäure auf. Guignet erhielt dasselbe Product durch Lösen von frisch gefälltem Chromoxydhydrat in Phosphorsäure, Abdampfen und Glühen; ferner durch Glühen von saurem phosphors. Kalk mit zweifach-chroms. Kali und Auslaugen (mit phosphors. Kalk gemengt und heller von Farbe). Guignet bemerkt noch, dafs nach Versuchen von Kestner diese Verbindungen wegen der geringen Intensität ihrer Farbe für sich nicht als Farbstoffe verwendbar sind. — Geglühtes pyrophosphors. Chromoxyd fand Guignet dem vorhergehenden ähnlich, das geglühte phosphors. Salz dagegen hell violettgrau. — Ueber färbende Chromverbindungen vgl. auch S. 252.

Ultramarin.

Bezüglich des Ultramarins haben auch die im Jahre 1861 veröffentlichten Abhandlungen noch nicht zu übereinstimmenden Ansichten über die rationelle Zusammensetzung und die wesentlichen oder unwesentlichen Bestandtheile desselben geführt.

A. Böckmann (4) hat (in einer im Jahre 1860 ausge-

(1) Aus Elsner's chem.-techn. Mitth. f. 1859-60 in Dingl. pol. J. CLX, 238; Chem. Centr. 1861, 303. — (2) Bull. soc. chim. 1861, 76. — (3) Jahresber. f. 1859, 762. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 212; J. pr. Chem. LXXXIV, 369; Rép. chim. pure III, 470.

führten Untersuchung) die Breunlin'sche Formel des Ultramarins (1) und die von Wilkens (2) gegen dieselbe erhobenen Einwände einer experimentellen Prüfung unterworfen, und insbesondere über die Form, in welcher der Schwefel in dieser Verbindung enthalten ist, zu entscheiden gesucht.

Ultramarin.

Für vier, unmittelbar den Oefen einer Fabrik entnommene, ausgezeichnet reine (von Eisen, Chlor, Kalk, Magnesia und Kali völlig freie) Ultramarinsorten, die zur Analyse durch Auswaschen mit Wasser von löslichen Salzen (schwefelsaurem und Spuren von unterschwefligs. Natron) befreit und bei + 100° getrocknet waren, fand Böckmann als Mittel je zweier Analysen, nach Abzug des unwesentlichen (0,9-4,6 pC. betragenden) Thongehaltes, die folgende Zusammensetzung. (Sa bezeichnet den bei der Zersetzung durch Säuren als Schwefelwasserstoff entweichenden, Sb den als Schwefelmilch gefällten Schwefel.)

	Thonerde	Kieselsäure	Natron	Natrium	Schwefel	
					Sa	Sb
a)	29,83	40,39	16,40	3,43	2,15	7,78
b)	30,91	39,41	15,14	3,77	2,12	8,62
c)	26,02	38,11	19,08	4,36	2,48	9,92
d)	28,49	38,36	18,52	3,32	2,31	9,39

während Breunlin's Formel 2 ($2NaO$, $SiO_3 + 2Al_2O_3$, $2SiO_3) + NaS_5$ (*I*) und Wilken's Formel $2(Al_2O_3, SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3 + NaO, S_2O_2 + 3NaS$ (*II*) verlangen

	Thonerde	Kieselsäure	Natron	Natrium	Schwefel		Sauerstoff
					Sa	Sb	
I	29,19	38,59	17,06	3,27	2,27	9,08	
II	26,73	39,28	5,37	11,96	13,84		2,77

a, *b* und *d* stimmen im Verhältniſs der Thonerde zur Kieselsäure nahe mit der *I.*, *c* dagegen mit der *II.* Formel. Böckmann schlieſst hieraus, daſs die Zusammensetzung des Silicates im Ultramarin nach den Umständen der Darstellung innerhalb gewisser Grenzen schwanken könne, hält

(1) Jahresber. f. 1856, 358. — (2) Jahresber. f. 1856, 362.

Ultramarin. aber, bei der bekannten Neigung der Kieselsäure, mit Thonerde und Alkalien Doppelsilicate zu bilden, die Annahme zweier verschiedener und alkalifreier Thonerdesilicate für ungerechtfertigt. Dagegen nimmt Böckmann sämmtlichen Schwefel als Polysulfuret vorhanden an; er stützt diese Ansicht einerseits auf den Geruch nach Wasserstoffsupersulfür, welchen der bei der Zersetzung entweichende Schwefelwasserstoff zeigt, und auf die Abscheidung von Schwefel, welche bei Abwesenheit von unterschwefligs. Salz keinen anderen Ursprung haben kann, andererseits auf das bekannte Verhalten des Schwefels zu den Oxyden und kohlens. Salzen der Alkalimetalle in höherer Temperatur, wobei niemals Einfach-Schwefelmetall entsteht, sowie auf das der gleichzeitig gebildeten unterschwefligs. Salze, die bei Glühhitze in Fünffach-Schwefelmetall und schwefels. Salz zerfallen müssen.

Die Abwesenheit von unterschwefligs. Salz erschliefst Böckmann 1) aus dem bekannten Verhalten dieser Salze, die, schon durch schwaches Glühen zersetzt werdend, nicht in wesentlichen Mengen in einer bei Glühhitze dargestellten Verbindung enthalten sein können; 2) aus der Darstellungsweise des Ultramarins, insofern der Mischung von Thon, Soda und Schwefel Harz zugesetzt wird, welches beim Glühen verschwindet, indem sein Kohlenstoff zur Reduction des gebildeten schwefels. Salzes dient; 3) aus dem Umstande, dafs es ihm nicht gelang, schweflige Säure, die als Zersetzungsproduct der unterschwefligen Säure erst nach der Zerlegung des Einfach-Schwefelmetalls auftreten müfste, nachzuweisen und 4) aus dem (durch blofse Elimination von Natrium stattfindenden) Uebergang des grünen Ultramarins in blaues ebensowohl durch schwaches Glühen bei Luftzutritt, oder durch Glühen unter Zusatz von Schwefel, oder durch Ueberleiten von schwefliger Säure unter Erhitzen, in welchen Fällen Wasser nachher schwefels. Natron auszieht, als durch Erhitzen mit Chlorammonium bei Luftabschlufs (es verflüchtigt sich Ammoniak und wenig Schwe-

felammonium), oder durch Ueberleiten von trockenem salzsäurefreiem Chlorgas unter gelindem Erwärmen, wonach Wasser Chlornatrium aufnimmt. Spurweise könne durch Oxydation der porösen Masse bei der Abkühlung allerdings (für die färbende Verbindung unwesentliches) unterschwefligs. Salz entstehen.

Ultramarin.

Reinh. Hoffmann (1) prüfte, durch Stein's Angabe (2) veranlaſst, blaues Ultramarin auf einen Gehalt an unterschwefligs. Salz in der Weise, daſs er dasselbe nach sorgfältigem Auswaschen der löslichen Salze (unter denen sich immer unterschwefligs. Natron befand) mit sehr überschüssiger Lösung von essigs. Blei vermischte, mit Essigsäure versetzte und bis zur völligen Zersetzung stehen lieſs. Der ausgewaschene Rückstand wurde sodann mit kalter verdünnter Kalilauge digerirt und in der Lösung, nach der Abscheidung des Bleis und eines Theils der Kieselsäure durch Schwefelsäure, die unterschweflige Säure nachgewiesen. Da Hoffmann durch besondere Versuche gefunden hat, daſs 1) unterschwefligs. Blei in Wasser unlöslich und durch verdünnte Essigsäure unzersetzbar, dagegen leicht löslich in Kalilauge ist; 2) Mehrfach-Schwefelammonium mit einer freie Essigsäure haltenden Lösung von essigs. Blei einen Niederschlag giebt, der bei gleicher Behandlung kein unterschwefligs. Salz liefert; und 3) nach Zusatz von wenig unterschwefligs. Natron bei gleicher Behandlungsweise die unterschweflige Säure sich mit Sicherheit nachweisen läſst, so hält er es für unzweifelhaft, daſs ein Theil des Schwefels im Ultramarin als unterschwefligs. Salz enthalten ist. Hoffmann giebt noch an, daſs blaues oder grünes Ultramarin mit Kali- oder Natronlauge oder Aetzbaryt und Wasser zur Trockne verdampft und gelinde erhitzt, schnell völlig zersetzt wird und die Masse dann gewöhnlich (von

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 485. — (2) Polytechn. Centralbl. 1859, 897; Wagner's techn. Jahresber. 1859, 215.

Ultramarin. gebildetem Schwefeleisenkalium,- natrium u. s. w.) eine lebhaft rotheFärbung zeige.

Gentele (1) nimmt jetzt an, daſs das grüne Ultramarin seine Farbe einer Verbindung von Einfach-Schwefelnatrium mit Schwefelmangan und Einfach-Schwefeleisen verdanke. Glüht man grünes Ultramarin mit Chlorammonium, so geht es in blaues über, während Ammoniak entweicht und etwas Eisenchlorid sublimirt; aus dem Rückstand zieht Wasser Chlornatrium, Eisenchlorid, Manganchlorür und Spuren von Thonerde aus. Beliebige Mengen von Salmiak lassen sich von blauem Ultramarin bei Luftabschluſs wegsublimiren, ohne dasselbe wahrnehmbar zu verändern. Auch Gentele glaubt nicht, daſs in dem bei Luftzutritt geglühten Ultramarin unterschwefligs. Salz enthalten sein könne und bestreitet die Beweiskraft der zur Nachweisung desselben von Ritter (2) ausgeführten Versuche. Er fand ferner wiederholt, daſs beim Glühen von Ultramarin im Wasserstoffstrom kein Schwefelwasserstoff gebildet wird, sondern nur Schwefel verdampft (bei den bekannten Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs ist ersteres unmöglich) und daſs im Kohlensäurestrom dasselbe stattfindet.

Guignet hat, wie Scheurer-Kestner in einer Zusammenstellung (3) der bezüglich der Zusammensetzung des Ultramarins erhaltenen Resultate und aufgestellten Ansichten vorläufig mittheilt, die Beobachtung gemacht, daſs alle von Ihm geprüften Sorten blauen Ultramarins bei längerer Digestion mit reinem Schwefelkohlenstoff Schwefel an diesen abgeben.

Eine Methode der Fabrikation des Ultramarins (Brennen und nachheriges Rösten in feuerfesten Kästen im Flammenofen) hat Fürstenau (4) beschrieben.

(1) Dingl. pol. J. CLX, 453. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 737. — (3) Rép. chim. appliquée III, 420; IV, 48; die analytischen Resultate sind theilweise unrichtig abgedruckt. — (4) Dingl. pol. J. CLIX, 63; Chem. Centr. 1861, 214.

Mineralogie.

Allgemeines. Wachsthum und Bauweise von Krystallen.

Fr. Scharff (1) versucht, die Art und Weise des Wachsens von Arragonitkrystallen aus der Streifung ihrer Flächen und der lamellären Beschaffenheit unvollkommen ausgebildeter Individuen zu erklären. Derselbe (2) hat sich bemüht, aus der Streifung, Trübung und aus anderen Irregularitäten würfelförmiger Krystalle deren Bauweise zu deuten.

Regelmäfsige Verwachsungen.

Breithaupt (3) beschreibt regelmäfsige Verwachsungen verschiedener Mineralspecies, welche z. Th. von manchen Mineralogen für Pseudomorphosen gehalten werden.

Einschlüsse und Perimorphosen.

In einem Quarzkrystall aus steinsalzführendem Gypse Indiens erkannte Bryson (4) Einschlüsse von Flüssigkeit und einer Gruppe von Schwefelkies-, Bleiglanz- und Zinkblendekrystallen, die mit einem dünnen Blättchen gediegenen Goldes bedeckt waren. Nesterweise Ausscheidungen von rothem Kalifeldspath in einem grobkörnigen Gneuse von Gaggenau bei Baden enthielten nach F. Sand-

(1) Jahrb. Min. 1861, 32. — (2) Jahrb. Min. 1861, 385; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 558. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 153; Jahrb. Min. 1861, 575. — (4) Jahrb. Min. 1862, 371, aus Proceedings of the royal society of Edinburgh 1860-61, 459.

Einschlüsse und Perimorphosen.

berger's (1) Mittheilungen Granatkrystalle mit Kernen von Kalifeldspath und Oligoklas oder Quarz. Einzelne Krystalle von der Form des Granats bestanden im Innern aus Feldspath und waren von einer sehr dünnen Granatschale umgeben.

Th. Scheerer (2) bespricht die mit Kalkspath, Granat und Quarz ausgefüllten Perimorphosen vom Berge Lolen im Magisthale (zwischen Ursern und Graubündten) und erklärt sich *gegen* die pseudomorphe Natur derselben (3). Auch C. F. Peters (4) hat die Granat-Perimorphosen, namentlich die aus den Contactgebilden der Rézbányaer Erzstöcke zum Gegenstande ausführlicherer Beobachtungen gemacht. Er erkennt diesen zufolge die Aehnlichkeit der ungarischen Vorkommnisse mit denen von Arendal, Auerbach und theilweise vom Lolen, ohne sich mit dem Gedanken, daſs jene Pseudomorphosen seien, befreunden zu können. Derselbe (5) fand auch Perimorphosen von Granat, Kalkspath und Glimmer in Idokras desselben Fundorts.

Mit prismatischen Hohlräumen versehene, strahlig zusammengesetzte kugel- oder nierenförmige Partien des Hyaliths von Rüdigheim deutete Blum (6) als über strahligen, später verschwundenen Arragonit abgesetzt worden. J. G. Bornemann (7) beobachtete in ringsum ausge-

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Großherzogthums Baden, Heft XI, 62. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 10; Jahrb. Min. 1861, 838. — (3) Vgl Jahresber. f. 1858, 740. — (4) Wien. Acad. Ber. XLIV, 125-129. Einschlüsse von Kalkspath in Kalkspath mit verschiedenen Combinationen von Andreasberg und Zellerfeld beschrieb Peters in Jahrb. Min. 1861, 435. Derselbe giebt auch bemerkenswerthe Notizen über Einschlüsse und Zusammenvorkommen verschiedener Mineralien ebendas. 655 ff.; auch D. F. Wiser, daselbst 672 u. 673. — (5) Wien. Acad. Ber. XLIV, 131. — (6) Jahresber. der Wetterauer Gesellschaft f. d. ges. Naturk. 1858 bis 1860, 27; Jahrb. Min. 1861, 574. — (7) Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. 1861, [illegible]; Jahrb. Min 1862, 728.

bildeten Bergkrystallen, die in fossilen Stämmen (wahrscheinlich) einer Noeggerathia von Oberlungwitz, Lugau und Oelsnitz in Sachsen, wie auch in solchen des Araucarites Schrollianus Goepp. von Radowenz in Böhmen gefunden wurden, eingeschlossene Pflanzenzellen, die unter dem Mikroscope als den umschliefsenden verkohlten Stämmen angehörig deutlich erkannt werden konnten. Nauck (1) legte dem naturhistorischen Verein der preufs. Rheinlande und Westphalens einen Quarzkrystall aus dem Kalkgebirge des Niagarafalls vor, welcher einen Wassertropfen mit darauf schwimmender bergharzähnlicher Masse enthielt. Einschlüsse von Antimonglanz und Spatheisenstein in Bergkrystall vom Berge Giom bei Ruaras im Tavetscher Thale Graubündtens beschrieb D. F. Wiser (2); solche von Glimmer und Bergkrystall in Bitterspathrhomboëdern von Kittelsthal in Thüringen Senft (3).

Metalloïde. Schwefel.

Gorgens (4) theilt seine Beobachtungen über die Neubildung von Schwefel mit, dessen Krystalle (rhombische Pyramiden) die Staubfasern, die ein Stück Bergtheer von Lobsann in Seiner Sammlung bedeckten, überwachsen haben.

Ueber das Vorkommen von Schwefel in den Gruben von Kalinka in Ungarn macht Cotta (5) Mittheilungen.

Diamant.

Einer Notiz G. Ulrich's (6) entnehmen wir die Nachricht, dafs im Arena-Goldfelde Australiens auch Diamanten entdeckt worden sind.

Metalle. Blei.

Noeggerath (7) veröffentlicht die Beobachtungen von W. Reiss über das Vorkommen des gediegenen

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 159; Correspondenzblatt der niederrhein. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk. in Bonn 1860, Nr. 2, 48. — (2) Jahrb. Min. 1861, 832. — (3) Vgl. diesen Jahresber. bei Bitterspath. — (4) Jahrb. Min. 1861, 551. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 58; Jahrb. Min. 1861, 333. — (6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 424. — (7) Jahrb. Min. 1861, 129; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 192.

Bleies in dem Tafelfelsen Gorgulho westl. von Funchal auf Madeira, denen zufolge es nicht ursprünglich im Gestein gebildet, sondern von auf den Felsen abgeschossenen Pistolenkugeln, deren Späne in die Hohlräume des schlackigen Gesteins eindrangen, herrührt.

Kupfer. Ueber die Bildung des gediegenen Kupfers aus Rothkupfererz hat A. Knop (1) Beobachtungen gemacht. Vgl. auch Pseudomorphosen von Kupfer nach Rothkupfererz.

Zinn. Damour (2) erkannte in den Höhlungen und auf der Oberfläche eines, von den Goldlagern bei Aicupai in Französisch-Guyana stammenden Goldgeschiebes, ein graulich-weifses, sehr dehnbares, auf dem frischen Bruch glänzendes Metall, welches Er nach seinem chemischen Verhalten für gediegenes Zinn hält.

Gold. Ueber das Vorkommen des Goldes in den unteren Silurschiefern Neuschottlands in Nordamerika hat O. C. Marsh (3) Mittheilungen gemacht. Im Gold von Tangier (A) und von Lunenburg (B) fand Er :

	Au	Ag	Cu	Fe	Summe	Sp. Gew.
A	98,13	1,76	0,05	Spur	99,94	18,95
B	92,04	7,76	0,11	Spur	99,91	18,37.

Cotta (4) beschrieb das Vorkommen von Gold zu Vöröspatak in Siebenbürgen; Fr. Odernheimer (5) die Art des Auftretens von gediegenem Gold in den oberen Teufen der Gänge in den Colonien Victoria und New South Wales in Australien; A. Knop (6) ein solches auf Klüften im Kupferpecherze der Gruben Springbock und Spectacle in Klein-Namaqualand und F. Peters (7) ein

(1) Jahrb. Min. 1861, 523. — (2) In der S. 969 citirten Abhandl. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXII, 395; Rép. chim. appliquée IV, 18. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 173; Jahrb. Min. 1861, 608. — (5) Das Festland Australien, Beilage zu den Jahrbüchern des Ver. f. Naturk. im Herzogthum. Nassau 1861, 78 im Ausz.; ausführlicher in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 61; Jahrb. Min. 1862, 352. — (6) Jahrb. Min. 1861, 540. — (7) Wien. Acad. Ber. XLIV, 103 ff.

diesem ähnliches im Kupferpecherz, Ziegelerz und im bleiglanzführenden Limonit von Rézbánya.

Platin. Damour (1) hat gediegenes Platin von Aicupai an den Ufern des Appruagua in französisch Guyana analysirt, welches ein spec. Gew. von 13,65, eine silberweiſse Farbe und die Fähigkeit besitzt, vor dem Löthrohr zu schmelzen. Salpetersäure löst es leicht, besonders in der Wärme, theilweise auf, mit Hinterlassung von schwammigem, braunem Gold und reinen Platinblättchen, während Silber und Kupfer in Lösung gehen. Es enthielt :

Pt	Au	Ag	Cu	Summe
41,96	18,18	18,39	20,56	99,09.

Arsenide. Kupfernickel. H. Hahn (2) fand im Kupfernickel von Andreasberg :

Ni	Co	As	S	Fe	X *)	Summe
23,75	10,81	50,94	5,69	0,83	8,80	100,82.

*) Unlöslicher Rückstand.

Arsenikalkies. Derselbe (3) im Arsenikalkies desselben Fundorts :

As	Sb	Fe	S	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	X *)	Summe
58,75	0,36	26,70	1,40	0,92	0,44	0,44	0,05	0,19	10,28	99,53.

*) Unlöslicher Rückstand.

Sulfuride. Allgemeines. Wie F. Field (4) mittheilt, so besitzen nach Seinen und J. Abel's Untersuchungen die meisten geschwefelten Kupfererze etwa in denselben Verhältnissen einen Wismuth- (5), als der Bleiglanz einen Silbergehalt.

(1) Compt. rend. LII, 688 ff.; Instit. 1861, 187; Jahrb. Min. 1862, 81, Rép. chim. pure III, 221; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 272. — (2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1861, 281. — (3) Daselbst. — (4) Chem. Soc. Qu. J. XVI, 304. — (5) Das gediegene Kupfer, die Oxyde dieses Metalls, die Carbonate, Phosphate und Silicate, sowie einige Kupferarsenide waren frei davon. Der Wismuthgehalt wurde nur qualitativ nachgewiesen, durch Fällen der gelösten Wismuthverbindung mittelst Jodkaliums bei Gegenwart eines löslichen Bleisalzes, wobei der Niederschlag, namentlich wenn er in sehr verdünnter kochender Salzsäure gelöst und langsam abgekühlt worden war, schon durch eine geringe Spur Wismuth eine tiefrothe Farbe annahm.

Kupferglanz.

Im Kupferglanz von Sangerhausen fand F. Zimmermann (1):

S	Cu	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Summe
19,41	77,11	0,34	0,97	1,23	0,11	99,17.

Nach Abzug von Eisen, Kieselsäure, Kalkerde und Magnesia auf 100 berechnet : S 20,11, Cu 79,89.

Harrisit.

Genth (2) hat sich an einem Stück Harrisit mit frischem Bleiglanzkern davon überzeugt, daſs ersterer keine Pseudomorphose (3) von Kupferglanz nach letzterem sei.

Kupferindig. (Covellin.)

Kupferglanz wird nach A. Knop (4) unter Einwirkung von Säuren, namentlich Salzsäure, durch allmälige Oxydation der Hälfte seines Kupfergehaltes in Kupferindig, mit allen Eigenschaften des natürlichen verwandelt. Auch Buntkupfererz und, wenn auch schwieriger, Kupferkies (5) verwandelt sich unter denselben Bedingungen nach längerer Zeit, nachdem das Eisensesquisulfuret zuerst zersetzt worden, in Kupferindig um. Dieser verliert unter der ferneren Einwirkung von Salzsäure allmälig seinen ganzen Kupfergehalt und hinterläſst Schwefel mit Einschluſs des Silbergehaltes des ursprünglichen Minerals in der Form des angewandten Stückes von diesem.

Bleiglanz.

Nach der docimastischen Untersuchung von B. Kerl (6) enthielt ein Bleiglanz von Utah, welcher Silberglanz und sichtbar eingesprengtes Gold und goldhaltigen Kupferkies führte : Gold 0,1647, Silber 8,7740, Blei 7,0000, Kupfer 2,5000.

A. Schilling (7) hat Bleiglanz von Clausthal untersucht und darin gefunden : Blei 85,70, Schwefel 14,09.

Manganblende.

C. v. Fellenberg (8) theilt mit, daſs auf den im krystallinisch-körnigen Kalke auftretenden Erzstöcken von

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 47. — (2) Sill. Am. J. [2] XXX, 362. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 657. — (4) Jahrb. Min. 1861, 533 u. 562. — (5) Jahrb. Min. 1861, 680. — (6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 391. — (7) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861. 281. — (8) Jahrb. Min. 1861, 303.

Offenbanya in Siebenbürgen Manganblende von blätteriger Structur und hexaëdrischer Spaltbarkeit vorkomme.

Nickelkies. Von der Marck hat Nickelkies von der Zeche Germania bei Dortmund analysirt, welcher nach Mittheilungen von Roehl (1) auf Klüften des Kohlensandsteins mit Kalkspath und Schwefelkies vorkommt. Das Mineral, welches von den beibrechenden Körpern und von anhängendem Muttergestein nicht vollkommen geschieden werden konnte, enthielt :

S	Ni	Fe	CaO, CO_2	X *)	Summe
33,86	53,32	3,80	4,40	4,62	100,00.

*) Gebirgsart.

Wurtzit. C. Friedel (2) fand an einer Stuffe von Oruro in Bolivia ein mit silberhaltigem Schwefelantimon-Schwefelblei verwachsenes Mineral, welches sich chemisch wie Zinkblende verhielt, dessen Krystallform aber *hexagonal* und isomorph mit Greenockit war. Das Mineral ist von schwarzbrauner Farbe, hellbraunem Pulver und von Glasglanz. Die Krystalle sind Pyramiden, welche bisweilen mit stark der Basis parallel gestreiften Prismenflächen combinirt sind, mit Endkantenwinkeln von ungefähr 129° (2 P : 2 P am Greenockit = 127°45′). Die Individuen sind prismatisch und basisch spaltbar. Kleine Splitter davon wirken auf polarisirtes Licht. Eine annähernde Analyse ergab :

S	Zn	Fe	Pb	Sb	Cu	Summe
32,6	55,6	8,0	2,7	0,2	Spur	99,1.

Das spec. Gew. ist 3,98, Härte = 3,5-4,0. Ein kleiner Ueberschufs von Schwefel rührt von erkennbar beigemengtem Schwefel, Blei und Antimon von mit dem Mineral verwachsenem Schwefelsalze her. Da die Dimorphie des Schwefelzinks auch durch die künstlich von Deville und

(1) Jahrb. Min. 1861, 673; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 356. — (2) Compt. rend. LII, 983; Instit. 1861, 186; Rép. chim. pure III, 250; Ann. Ch. Pharm. CXX, 186; Verhandl. d. naturhist. Vereins der preufs. Rheinl. und Westphalens, 18. Jahrg., 86 u. 87.

Troost (1) dargestellten hexagonalen Krystalle dieser Substanz bewiesen worden ist, schlägt Friedel für die hexagonale Modification den Namen Wurtzit vor.

Alisonit. F. Field (2) giebt selbst noch eine Notiz betreffs des in der Nähe von Arqueros in Chile von Ihm entdeckten und analysirten Alisonits, über welchen schon früher (3) Dana auf Grund einer Privatmittheilung Field's berichtet hatte.

Buntkupfererz. C. Schmidt (4) fand im Buntkupfererz von Lauterberg am Harz : S 28,32, Cu 44,25, Fe 16,55, Gangart 10,62, Summe 99,74. Der geringe Gehalt an Kupfer wird einer Malachitbildung aus ihm zugeschrieben.

Unter gleichen Verhältnissen wie den Kupferkies (vgl. diesen) fand Reuss unter den Hüttenproducten von Hermannseifen in Böhmen auch Buntkupfererz, jedoch nicht in Krystallen.

Kupferkies. H. Stölting (5) (*a*) und W. Bargum (6) (*b*) haben Kupferkies von Clausthal analysirt und gefunden :

	Cu	Fe	S	Quarz	Summe
a	30,10	31,96	35,54	3,23	100,83
b	33,09	32,97	35,63	—	101,69.

Unter den Hüttenproducten von Hermannseifen in Böhmen beobachtete Reuss (7) in Trümern einer schweren schwarzen Schlacke des Ofenbruchs auf der Sohle eines Rohofens auftretenden Kupferkies, in dessen unregelmäfsigen Höhlungen sich sehr kleine stahlblau angelaufene Krystalle der sphenoïdischen Combination $+\frac{P}{2}, -\frac{P}{2}$, nicht selten auch Zwillinge derselben nach P erkennen liefsen.

Fahlerz. Zu den bekannten Formen des Fahlerzes fügt Hessenberg (8) noch vier neue, nämlich drei Triakistetraëder :

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 4 u. 5. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 160. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 772. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 281. — (5) Jahrb. Min. 1861, 80 aus Lotos 1860, 41 ff. — (6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 281. — (7) Jahrb. Min. 1861, 79 aus Lotos 1860, 41. — (8) Abhandl. d. Senkenberg. naturforsch. Gesellschaft zu Frankfurt a. M. IV, 36.

$-\frac{4O4}{2}, +\frac{{}^9/_5O{}^9/_5}{2} - \frac{5O5}{2}$ (?) und ein Hexakistetraëder $-\frac{{}^{12}/_5\ O\ {}^{12}/_7}{2}$, welche er an alten Exemplaren von Kahl im Spessart beobachtete.

Fournetit.

Mène (1) hat zum Zwecke der Aufstellung einer Formel für den Fournetit (2) von Beaujeu (Rhône) diesen von mehreren seiner Schüler analysiren lassen. Es wurde in fünf verschiedenen Proben gefunden :

	Sp. G.	Cu	Pb	S	X *)	Fe	As	Sb	Verlust	Summe
a	4,308	26,8	11,0	19,5	15,0	2,2	6,5	18,0	1,0	100
b	4,318	27,5	9,5	19,5	18,0	2,3	6,6	15,8	0,8	100
c	4,430	25,8	9,3	18,0	21,5	2,0	6,0	18,0	—	100,6
d	4,310	28,0	10,0	20,0	12,5	2,5	7,0	19,0	0,1	100
e	—	32,0	12,0	23,0	—	3,0	8,0	22,0	—	100.

*) Quarz.

Dieses führt zu der empirischen Formel $3\,Cu_2S$, $3\,SbS_3$, PbS, $FeAs$. Derselbe (3) analysirte auch dichten und amorphen Fournetit von stahlgrauer Farbe mit einem Stich ins Grüne, welcher von einem neuen Fundorte, nämlich Val Godemar, Dep. d. Hautes-Alpes, stammt. Es wurde in vier Proben gefunden :

	Sp. G.	Cu	Pb	S	Fe	As	Sb	X *)	Verlust	Summe
a	4,300	30,5	10,3	18,1	4,1	9,1	19,7	7,7	0,4	100
b	4,303	30,4	10,1	16,9	4,0	8,9	19,3	10,1	0,3	100
c	4,308	30,5	10,3	17,2	4,0	9,0	19,6	9,2	0,2	100
d	—	30,8	11,5	21,7	4,5	10,0	21,5	—	—	100.

*) Quarz.

Diese Zusammensetzung führt, abweichend von der des Fournetits von Beaujeu, zu der Formel : $3\,Cu_2S$, $2\,SbS_3$, PbS, Fe_2As_3. Außer den oben aufgeführten Bestandtheilen führt dieses Mineral auch geringe Mengen von Silber; der Fournetit von Beaujeu 0,05 bis 0,21, der von Val Godemar 0,08 bis 0,11 pC.

(1) Compt. rend. LII, 311; Instit. 1861, 78; Rép. chim. pure III, 130; J. pr. Chem. LXXXII, 515; Jahrb. Min. 1861, 595. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 746. — (3) Compt. rend. LII, 1326.

Bournonit.

Bournonit von einer Grube bei Huasco im nördlichen Chile, von 2,5 Härte und 5,80 spec. Gew., ergab bei F. Field's (1) Analyse :

S	Sb	Pb	Cu	Summe
20,45	26,21	40,76	12,52	99,94.

Wasserfreie Oxyde. Kupferblüthe und Rothkupfererz.

A. Knop (2) hält die Kupferblüthe von der Matchless-Mine in Damaraland und von Rheinbreitenbach auf Grund ihres Verhaltens im polarisirten Lichte und mikroscopischer Beobachtungen, in Uebereinstimmung mit G. Rose und gegen die Ansichten von Kenngott und Suckow (vgl. d. Jahresber. für 1849, 727; f. 1852, 846; und f. 1853, 786) für regulär krystallisirt.

Nach Demselben (3) erhält man Rothkupfererz in mikroscopisch kleinen Krystallen in Begleitung von Gyps, wenn man die Lösung des künstlichen Kupferpecherzes (vgl. dieses) in Schwefelsäure längere Zeit mit Kalkspath in Berührung läfst.

Kupferschwärze.

F. Field (4) fand eine im äufsersten Norden Chili's neu gefundene erdige Kupferschwärze folgendermafsen zusammengesetzt :

Cu	CaO	Fe_2O_3	CO_2	Cl	HO	Rückstand	Summe
36,34	11,61	7,87	9,32	0,25	0,28	25,23	90,90.

Daraus berechnet Field die Zusammensetzung der Masse als bestehend aus 42,92 Kupferoxyd, 2,89 Kupferoxychlorid (3 CuO, CuCl, 4 HO), 20,73 kohlens. Kalk, 7,87 Eisenoxyd

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 158. Field bemerkt hierbei (S. 159), dafs man Verbindungen von Schwefelarsen mit Schwefelkupfer oder Schwefelblei leicht in folgender Weise zerlegen kann : das fein gepulverte Mineral, z. B. Enargit, wird mit rauchender Salpetersäure erwärmt und fast zur Trockne abgedampft, unterchlorigs. Natron in bedeutendem Ueberschufs zugesetzt und etwa zwanzig Minuten gekocht. Der ganze Schwefel- und Arsengehalt geht dabei in Lösung über, während reines Kupferoxyd ungelöst bleibt. Aehnlich lassen sich auch Kobalt- und Nickelsulfarsenide behandeln. Bei entsprechenden Antimonverbindungen gelingt die Zersetzung nicht vollständig. — (2) Jahrb. Min. 1861, 521. — (3) Jahrb. Min. 1861, 540. — (4) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 153; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 712.

und 25,23 pC. eines aus einer Hornblendevarietät bestehenden Rückstandes.

Eis. K. F. Peters (1) hat an der Mündung des in die Eishöhle von Scherisciora (Bihargebirge in Ungarn) führenden Schlotes kleine Drusen von 5 bis 6 Millimeter langen Eiskrystallen beobachtet, welche eine dem Kalkspath ähnliche Combination von R. und $-{}^1/_2$ R mit 0 R darstellen.

Boué (2) beobachtete Eiskrystalle von der Gestalt bis zwei Fuſs langer sechsseitiger Prismen, auch solche mit pyramidaler Zuspitzung. Breithaupt (3) in einer Rösche bei Lorenz-Gegentrum (4) unweit Freiberg solche, die in Form und Gröſse den Ehrenfriedersdorfer Apatitkrystallen zu vergleichen waren.

A. E. Nordenskiöld (5) beobachtete bei starker Kälte fallenden Schnee mikroscopisch. Er fand ihn zu einem Theil aus unregelmäſsigen Krystallverwachsungen, zum anderen Theil aus regelmäſsigen optisch-einaxigen Prismen bestehend. Diese waren hemimorph, an einem Ende mit 0P, am anderen mit P, ${}^1/_2$P, 4P und 0P. Ungefähren Messungen zufolge ist das Axenverhältniſs von P = 1 : 1,617. An Fensterscheiben einer Hausflur fand derselbe einen aus hohlen hexaëderähnlichen Formen bestehenden Reif. Er hält diesen für rhombisch krystallisirt und von drei Endflächenpaaren begrenzt, in Folge dessen das Eis für dimorph.

Magneteisen. Wie Noeggerath (6) mittheilt, hat F. Lüdecke

(1) Wien. Acad. Ber. 1861, XLIII, 487. In einer umfänglichen Abhandlung: Geologische und mineralogische Studien aus dem südöstlichen Ungarn, insbesondere aus der Umgegend von Rézbánya. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIV, 203. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1860, 495; Jahrb. Min. 1861, 327. — (4) Vgl Naumann's Min. 1828, 241; auch Breithaupt's vollst. Handb. d. Min. II, 76. — (5) Pogg. Ann. CXIV, 612. — (6) Verhandl. d. naturhist. Ver. der preuſs. Rheinl. u. Westphalens, 18. Jahrg., 2. Hälfte, 77 ff.; Jahrb. Min. 1861, 582; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 109.

Nachricht über ein an der Westküste von Neu-Seeland am Vorgebirge Mount-Egmont unweit der Stadt Taranaki vorkommendes, 9 bis 12 Fuſs mächtiges und mehrere engl. Meilen ausgedehntes Lager von Magneteisensand gegeben, welcher nach einer Analyse von M. Freytag enthält :

FeO	Fe_2O_3	TiO_2
27,53	66,12	6,17.

Chrysoberyll.

Hessenberg (1) hält die sternförmigen Zwillingsgruppen des Chrysoberylls von Haddam und Greenfield für aus je sechs Hemitropien, und zwar nach $\infty \breve{P} \infty$, zusammengelegt. Für die einzelnen auch für sich vorkommenden Hemitropien sei die schon von Hausmann und Dufrénoy angenommene Zwillingsbildung nach $3 \breve{P} \infty$ gerechtfertigt.

Kokscharow (2) hat schwefelgelbe Krystalle des Chrysoberylls aus den Goldseifen des südlichen Urals (in der Nähe des Flusses Sanarka) beschrieben. Ihre Combinationen sind : $\breve{P} \infty . \infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} 3 . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$ und das spec. Gew. 3,835. An demselben Fundort kommen auch grasgrüne Drillinge vor, welche dem Alexandrit (3) ähnlich sind.

Rotheisenstein.

Nach Phipson (4) enthält ein der devonischen Formation Belgiens angehörender oolithischer (5) Rotheisenstein über 4 pC. quellsaures Ammoniak und Spuren von Phosphorsäure.

Valentinit.

Nach C. v. Fellenberg (6) kommt mit dem Quarz der ärarischen Grube von Felsöbanya Valentinit in kleinen aber gut ausgebildeten Krystallen der Combination ∞P, $0P$, $\breve{P} \infty$, $2 \breve{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$ vor.

(1) Abhandl. d. Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 24; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 196. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 563. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 121. — (4) Rép. chim. pure III, 253 aus Compt. rend. LII, 975. — (5) Diese Structur glaubt Phipson mit Wahrscheinlichkeit einer Incrustation von Insecteneiern durch Rotheisenstein zuschreiben zu dürfen. — (6) Jahrb. Min. 1861, 302; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 471.

Rutil.

Im Rutil von Saint-Yrieix fand H. Sainte-Claire Deville (1) 0,323 pC. Vanadinsäure und 0,486 pC. Molybdänsäure.

Kokscharow (2) fand an den mit Euklas, in den Goldseifen des südlichen Urals (in der Gegend des Flusses Sanarka) vorkommenden Rutilkrystallen die bis jetzt nur selten beobachtete Fläche 0 P, spiegelglänzend und solche an manchen Krystallen die Enden allein begrenzend.

Brookit.

G. vom Rath (3) hat die von Miller mit Θ bezeichnete rhombische Pyramide $^7/_9 \breve{P}\, ^{14}/_5$ (4) des Brookits in der Absicht an gut spiegelnden Flächen von Krystallen aus dem nördlichen Wales nachgemessen, um das bisher nicht scharf bestimmbare und nicht einfach erscheinende Parameterverhältnifs derselben festzustellen. Seine Messungen stimmen hinreichend mit den nach Miller's Formel berechneten und den von Kokscharow (5) gefundenen Winkeln überein und bestätigen in der That die Existenz der bezeichneten Form. Vom Rath beschreibt in derselben Abhandlung auch Brookitkrystalle, sowie die Art ihres Vorkommens von anderen Fundorten.

(1) Ann. ch. phys. [3] LXI, 342. Der gepulverte Rutil wurde mit der drei- bis vierfachen Menge mit etwas Salpeter versetzten Kalihydrats bis zur Rothgluth erhitzt. Die erkaltete Masse gepulvert und mit Wasser behandelt, hinterläfst saures titans. Kali, Eisenoxyd und ein Thonerdekalisilicat. Die vom mangans. Kali grün gefärbte Lösung wird mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt und mit einem Ueberschufs von HS behandelt. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit purpurroth und es schlägt sich noch etwas TiO_2 und bisweilen auch gefärbtes Schwefelmetall nieder. Das Filtrat davon wird genau mit HCl neutralisirt und erwärmt, wobei ein braunes schweres Pulver niederfällt, welches abfiltrirt, getrocknet und geröstet VO_3 hinterläfst, und ein weifses krystallinisches Sublimat von MoO_3 giebt. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 566; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 113. — (3) Pogg. Ann. CXIII, 430; Jahrb. Min. 1861, 849. — (4) Bezüglich des Vorkommens dieser Flächen an Brookitkrystallen des Maderaner Thales vgl. auch Jahresber. f. 1858, 688. — (5) Vgl. Materialien zur Mineralogie Rufslands II, 280.

Quarz.

Tamnau (1) hat aus scheibenförmig gestaltetem Quarz bestehende Massen von Schneeberg in Sachsen beschrieben, die ihre Entstehung einem früher vorhanden gewesenen und später fortgeführten lamellär ausgebildeten Mineral (Schwerspath oder Glimmer) zu danken haben.

Hydrophan.

Für ein aus den Meerschaumgruben von Theben in Griechenland stammendes hydrophanähnliches weißes, unvollkommen muschelig brechendes, im Wasser durchscheinend werdendes Mineral fand G. Tschermak (2) die Zusammensetzung :

SiO_2	MgO	HO	Summe	Sp. Gew.
85,8	4,9	9,4	100,1	2,11.

Die Härte desselben war ungefähr = 5. Es haftete stark an der Zunge, wurde von Säuren kaum angegriffen, aber von Kalilauge zum großen Theile gelöst.

Kacholong.

E. Jannettaz (3) beobachtete, daß sich zwischen Fragmenten und in Höhlungen eines, im Kalkstein von Champigny bei Bry-sur-Marne eingelagerten hornsteinartigen Minerals, eine schneid- und ritzbare Kieselsäuremodification abgesetzt hatte, welche beim Trocknen an der Luft oberflächlich zerreiblich, im Innern aber sehr consistent, stark durchscheinend und opak gebändert wurde. Die opaken Stellen glichen dem Kacholong. Die Kieselsäure enthält im frischen Zustande mehr Wasser als der feste Hornstein, im lufttrockenen Zustande ungefähr 5, und über Schwefelsäure oder unter der Luftpumpe getrocknet nur 0,01 pC. davon. In Kalilauge ist sie leicht löslich, zum Theil auch in Salzsäure, die Lösung enthält Spuren von Thonerde, Eisen und Kalk. Jannettaz knüpft daran Bemerkungen über die Bildungsweise des Kacholong.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIII, 96 bis 98; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 169. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIII, 381. — (3) Bull. géol. XVIII, 678; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 703; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 111.

Wasserhaltige Oxyde. Brucit.

Hessenberg (1) hat auch die früher von Kenngott und ausführlicher von G. Rose (2) beschriebenen Krystalle des Brucits von Wood's Mine, Texas, Lancaster County, Pennsylvanien, einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen und dabei den von diesen Forschern angegebenen Flächen zwei neue, nämlich — 4 R und — $^{7}/_{5}$ R hinzugefügt. Hessenberg bemerkt, dafs alle Winkelmessungen an dieser Substanz, welche von den Flächen 0 R und — 4 R ausgingen, wegen unscharfer Spiegelung sehr schwankende Resultate liefern müfsten, dafs ihm aber die Messung einer horizontalen Combinationskante von — $^{1}/_{8}$ R : + R = 90°41′ bei bekannten Parameterverhältnissen und guter Spiegelung dieser Flächen ein hinreichend bestimmtes Element zur Correction der bisherigen Angaben über die Dimensionen der Brucitindividuen geboten hätte. Diesen Messungen zufolge ist die Neigung von 0 R : + R = 119°39′34″, die Hauptaxe von R = 1,52078, 0 R : + 2 R = 105°53′34″, 0 R : — $^{1}/_{8}$ R = 149°39′27″, 0 R : — 4 R = 98°6′8″, 0 R : — $^{7}/_{5}$ R = 112°8′3″.

Texalith.

R. Hermann (3) glaubt an Krystallen des Magnesiahydrats von demselben Fundorte, welche nach Seiner Analyse 68,87 Magnesia, 0,80 Manganoxydul und 30,33 Wasser enthielten und demgemäfs = MgO, HO waren, welche eine Härte 2 und das spec. Gew. 2,36 besafsen, eine monoklinometrische Form, welche homöomorph mit der des Epidots sei, nachgewiesen zu haben, wiewohl nach Auerbach's Prüfungen die Polarisationserscheinungen in der Turmalinzange auf ein hexagonales System verwiesen. Er betrachtet diese Krystalle als eine dimorphe Species

(1) Abhandl. der Senkenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 40. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 753. — (3) J. pr. Chem. LXXXII, 368; Bull. soc. nat. de Moscou 1860, 575; Jahrb. Min. 1861, 698; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 557.

des Magnesiahydrats und nennt sie nach ihrem Fundort Texalith.

G. J. Brush (1) bemerkt dagegen, dafs Er nach Prüfung einer grofsen Zahl von Brucitkrystallen in Uebereinstimmung mit dem optischen Verhalten derselben und der Neigung von $0 P : \infty P = 90^0$ nur hexagonale Combinationen habe finden können und ein Dimorphismus des Magnesiahydrats nicht existire.

Kupferpecherz.

Nach Versuchen von A. Knop (2) wird ein Gemenge von Eisen- und Kupfervitriol durch kohlensaure Alkalien unter Entbindung der Kohlensäure als Kupferpecherz, d. h. als ein Gemenge von Eisenoxydhydrat mit Kupferoxydulhydrat gefällt; das letztere geht nach längerer Zeit unter Wasser in krystallisirtes Rothkupfererz über.

Bohnerz.

In einem Bohnerz von Renneberg im Berner Jura, welches 61,5 pC. Fe_2O_3 enthält, fand V. Merz (3) einen Gehalt an Vanadin.

Hydrargillit. (Bauxit.)

H. Sainte-Claire Deville (4) hat in dem von Berthier „Bauxit" (5) genannten und in Form rundkörnig zusammengesetzter Aggregate im krystallinischen Kalkstein von Baux bei Arles in Frankreich vorkommenden Minerale 55,4 pC. Thonerde und 44,6 pC. Eisenoxyd, kohlensauren Kalk und Wasser gefunden, nachdem es durch Salzsäure von äufserlich anhängendem kohlensaurem Kalk befreit worden war. Mit Alkalien geschmolzen giebt es eine durch Spuren von Vanadinsäure, und nicht, wie Berthier anführt, von Chromsäure gefärbte Masse.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXII, 94; Jahrb. Min. 1862, 350. — (2) Jahrb. Min. 1861, 538. — (3) Kenngott's Uebersicht d. Result. min. Forschungen im Jahre 1860, 204 aus Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. zu Zürich 1861. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXI, 309. Ueber unreine Modificationen des Bauxits vgl. den Bericht über chemische Geologie, Art. Aluminiumerze. — (5) Vgl. Ann. min. [5] VI, 531.

Antimonoxyd. (Stibiconise.)

Phipson (1) hat ein bisher für Gangart gehaltenes, Antimonglanz einschliefsendes Mineral von Borneo, welches im Aeufseren einem körnigen Feldspath (Leptynite) ähnlich ist, für ein Oxydationsproduct des Antimons erkannt. Es ist eine gelblich- oder röthlichweifse feste Masse mit krystallinischer Textur und giebt ein gelblichweifses Pulver. Mitunter kommen rhombisch-prismatische Krystalle desselben von einem halben Zoll Länge vor, deren Enden zweiflächig zugeschärft und von denen zwei verticale Prismenkanten abgestumpft (?) sind. Sie sind horizontal gestreift und besitzen Perlmutterglanz. Die Substanz verflüchtigt sich ebensowenig für sich im geschlossenen Röhrchen, als in der Oxydationsflamme, dagegen in der Reductionsflamme. Sie ist für sich unschmelzbar und giebt mit Soda ein Antimonkorn. Spec. Gew. = 4,64 bis 4,68. Sie enthielt :

SbO_3, SbO_5	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	Kiesel, Schwefel etc.	Wasser (2)	Summe
65,00	10,00	21,25	3,75	100.

und nur Spuren von Arsenik und Silber. Phipson hält dafür, dafs das Oxyd aus dem Antimonglanz entstanden sei, da jenes die Form dieses besitze. Bezüglich der Erklärungen des Umwandlungsprocesses mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Wasserfreie Silicate. Künstliche Schlacken: Chrysolithschlacke.

Ueber die Formen und die mit diesen im Zusammenhang stehenden Streifungen ihrer Flächen an den so häufig sich bildenden chrysolithartigen Krystallen der Puddelschlacke hat sich Döndorff (3) ausgesprochen.

Humboldtilithschlacke.

Bei einem Versuchsschmelzen von Puddel- und Frischschlacken mit Kalk im Cupolofen zum Zweck der Er-

(1) Compt. rend. LII, 752 ff.; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 314; Rép. chim. pure III, 223; Chem. News V, 74. — (2) Brush (Sill. Am. J. [2] XXXIV, 207) bemerkt, dafs nach dem Verhalten des Minerals beim Glühen im geschlossenen Röhrchen, wobei es unverändert bleibe, zu schliefsen, der Wassergehalt wahrscheinlicher an Fe_2O_3, Al_2O_3 u. a. Verunreinigungen, als an SbO_4 gebunden sei. — (3) Jahrb. Min. 1860, 668 ff.

zeugung eines für die Niederschlagsarbeit der Bleihütten brauchbaren Roheisens, fiel eine rein krystallinische Schlacke, deren Individuen von 2 bis 3 Linien Länge, parallel der Prismenaxe spaltbar, von gelblichbrauner Farbe, glasglänzend, aber, trotzdem sie häufig mit freien Enden in Blasenräume ragten, ihrer Form nach nicht näher zu bestimmen waren. Sie gelatinirt mit Säuren und ergab bei einer Analyse von W. Bargum (1):

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe
47,88	11,30	14,11	27,70	0,57	101,06.

mit einem Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 = 6,3 : 3 : 9,8, welches nahezu das des Humboldtiliths (2) ist.

Chiastolith. In der Nähe des Dorfes Mankowa (Bergdistanz Akatuewsk, Nertschinsk, Transbaikalien) kommen, wie Kokscharow (3) mittheilt, bräunlich- und schmutzig röthlichweifse, an den Kanten stark durchscheinende Zwillingskrystalle des Chiastoliths vor, welche an einigen Exemplaren alle vier einspringenden Winkel und stets die kreuzförmige Zeichnung deutlich wahrnehmen lassen.

Andalusit. Auf einem Gange im Glimmerschiefer vorkommender Andalusit von Connemara, von prismatischer Spaltbarkeit und von Harzglanz auf den Spaltungsflächen, von purpurrother Farbe auf dem Hauptbruch und dunklerer auf dem Querbruch ergab bei der Analyse von Th. H. Rowney (4):

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Summe
36,92	60,73	0,18	1,70	0,30	Spur	99,83.

Spec. Gew. = 3,070.

Disthen. H. Sainte-Claire Deville (5) hat im Disthen von St. Gotthardt : SiO_3 37,7, Al_2O_3 (mit Spuren von Eisen) 62,1 (Summe = 99,8) gefunden.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 349. — (2) Ueber die Zusammensetzung einer von Percy analysirten Humboldtilithschlacke vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1170. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 567; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 113. — (4) Rep. Br. Assoc. 1860, Notices and Abstracts 71. — (5) Compt. rend. LII, 1304.

Talk.

S e n f t (1) hat verschiedenartig-gestaltete, graue bis schwarzgraue und schwarze, undurchsichtige, schneidbare und fettig anzufühlende Knollen eines im Gypsstock von Kittelsthal bei Eisenach in Thüringen eingelagerten Specksteins analysirt und gefunden :

MgO	SiO_3	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	HO	Summe
29,65	66,94	1,05	1,60	99,24,

entsprechend der Formel MgO, SiO_3. Ihr spec. Gew. ist 2,682. Durch Säuren sind sie unzersetzbar.

Pyroxen. Allgemeines.

D e s c l o i z e a u x (2) hält Hypersthen, Bronzit und Enstatit nach ihrem optischen Verhalten für *rhombisch* krystallisirt und faſst die letzteren beiden wegen optischer Gleichheit, als einer Species angehörend, zusammen. In Folge dieser auf die an Kalk armen oder davon freien pyroxenartigen Mineralkörper bezüglichen Resultate glaubt D e s c l o i z e a u x, daſs ein gewisser Kalkgehalt für die Constitution der echten monoklinometrischen Pyroxene nothwendig sei.

Wollastonit.

W. H a m p e (3) analysirte Wollastonit aus dem körnigen Kalke von Auerbach an der Bergstraſse und fand :

SiO_3	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Alkalien	Wasser	Summe
52,01	46,74	0,93	1,87	—	—	101,55.

H. S a i n t e - C l a i r e D e v i l l e (4) fand im Wollastonit aus dem Banat : SiO_3 51,8, CaO 47,3, MgO 1,1, Summe = 100,2.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. 1861, XIV, 167. — (2) Compt. rend. LII, 784. In einer Abhandlung : Mémoire sur un nouveau procédé propre à mesurer l'indice moyen et l'écartement des axes optiques dans certaines substances où cet écartement est très-grand, et sur la séparation de plusieurs espèces minérales regardées jusqu'ici comme isomorphes. Ueber das darin besprochene optische Verhalten von Sillimanit, Zoïsit, Gadolinit, Allanit, Orthit, ist bereits aus älteren Journalen im Jahresber. f. 1860, 755, 765 u. 756 berichtet worden; Instit. 1861, 142. Bemerkungen über den Begriff der Species Enstatit machte K e n n g o t t in Uebersicht der Resultate min. Forschungen im Jahre 1860, 60. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 267. — (4) In der S. 982 angef. Abhandl.

Kiesel-mangan.

H. Hahn (1) analysirte Kieselmangan vom Schäbenholz bei Elbingerode und fand :

SiO_3	MnO	CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	HO	X*)	Summe
44,86	42,98	3,06	6,15	1,52	0,74	0,94	0,40	100,65.

*) Schwefeleisen.

Diopsid.

V. Merz (2) hat krystallinisch-stengligen, hell grünlichgrauen, an den Kanten durchscheinenden und schwach glasglänzenden Diopsid von Zermatt, Canton Wallis, mit folgenden Resultaten analysirt :

SiO_3	FeO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
54,74	3,45	22,90	17,82	0,58	99,49,

entsprechend der Formel $3RO, 2SiO_3$, oder $3MgO, 2SiO_3 + 3CaO, 2SiO_3$. Die Härte des Minerals war = 6,0.

Protobastit.

A. Streng (3) fand am Ostabhange des Radauberges am Harz, im anstehenden Schillerfels ein dem Bronzit, Hypersthen und Schillerspath in vieler Beziehung sehr nahe kommendes, frisch aussehendes Mineral, welches er „Protobastit" nennt und über dessen chemische Beschaffenheiten und geologische Bedeutung er vorläufige Mittheilungen macht.

Der Protobastit ist von hell bräunlicher oder grünlich- bis graulich-gelber Farbe, durchscheinend, in ganz dünnen Stückchen durchsichtig. Auf den ungestreiften und vollkommensten Spaltungsflächen herrscht ein zum Glasglanz hinneigender Perlmutterglanz ohne metallischen Schimmer. Eine zweite Spaltungsrichtung schliefst mit der ersten einen Winkel von 134° ein, entspricht dem Prisma der Augitform, und zeigt auf den Flächen seidenartigen Schimmer und schwache Streifung. Vor dem Löthrohr schmelzen nur sehr dünne Splittern schwer zu einem grünlich-grauen Email.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 267. — (2) Kenngott's Uebersicht d. Resultate min. Forschungen im Jahre 1860, 201 aus Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. zu Zürich 1861; Jahrb. Min. 1862, 358. — (3) Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellsch. XIII, 72.

Nach Streng's Analyse besteht dieses Mineral aus :

SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	Chromeisenstein *)	Summe.
53,45	3,71	0,89	8,54	0,16	2,19	30,86	0,87	0,07	100,74

*) Mechanisch beigemengt und bei Behandlung der Kieselsäure mit Kali unlöslich zurückbleibend.

Der Gehalt an Kalkerde und Wasser wurde bei einer zweiten Bestimmung fast gleich grofs erhalten. Nach dem Aufschliefsen des Silicats mit Borax und Titriren mit übermangansaurem Kali wurden 8,82 pC. Eisenoxydul erhalten, zum Beweis, dafs kein Eisenoxyd vorhanden sei.

Aus obiger Zusammensetzung berechnet Streng das Sauerstoffverhältnifs von RO : (SiO_3 + R_2O_3) = 1 : 2, welches mit dem der Pyroxene übereinstimmt. Ueber das Verhältnifs des *Protobastits* zu Augit und Schillerspath siehe Art. Pseudomorphosen.

Hypersthen. Hypersthen aus dem Hypersthenit (1) von Chateau Richer (Montmorency, Canada) enthielt nach zwei Analysen von T. S. Hunt (2) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	X	Summe
1.	51,85	3,90	20,20	1,60	21,91	0,20	99,66
2.	51,35	3,70	20,56	1,68	22,59	0,10	99,98.

Amphibol. Allgemeines. Wie gewisse kalkfreie Pyroxene, hält Descloizeaux (3) auch den Anthophyllit nach seinem optischen Verhalten für rhombisch, und meint, es könne kein Amphibol ohne einen Kalkgehalt von 10 bis 14 pC. existiren.

Grammatit. Sogenannter Strahlstein (Grammatit) vom Riffelberge bei Zermatt, Canton Wallis, aus stengligen bis faserigen Krystalloïden von lauch- bis grasgrüner Farbe und glasartigem Glanze bestehend, von der Härte = 6,0 und nicht ganz frei von fremden Beimengungen, ergab bei der Analyse von V. Merz (4) :

(1) Vgl. S. 900. — (2) Aus geolog. Survey of Canada 1857, 357 in Jahrb. Min. 1862, 84. — (3) Compt. rend. LII, 284 in der S. 983 angef. Abhandl. — (4) Aus Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. zu Zürich 1861 in Kenngott's Uebersicht d. Resultate min. Forschungen im Jahre 1860, 202; Jahrb. Min. 1862, 353.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Fl	KO. NaO	Summe
57,25	0,22	6,67	0,63	21,81	12,40	0,83	Spur	99,81,

entsprechend der Formel $CaO,SiO_3 + 3MgO, 2SiO_3$ (1).

Gamsigradit. Breithaupt (2) nennt einen schwarzen Amphibol aus dem Timazit (3) vom Gamsigrad in Serbien „Gamsigradit." Dieser ist sammetschwarz, glasglänzend, undurchsichtig und giebt einen grünlichgrauen Strich. Die Krystalle zeigen die gewöhnlichen Combinationen der Hornblende, muscheligen bis unebenen Bruch, Härte = 7 (4), spec. Gew. = 3,119. Nach Rich. Müller's Untersuchungen schmilzt der Gamsigradit sehr leicht und ruhig vor dem Löthrohre zu einem grünschwarzen Glase, welches stark magnetisch ist. Von Salzsäure wird er nur wenig angegriffen. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	Summe
46,58	18,68	12,29	6,00	8,44	8,83	3,17	1,00	99,94.

Das Verhältniſs des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säure ist = 16,98 : 24,04 (5).

Gedrit. Pisani (6) hat in Folge der Auffindung eines Spinells (Ceylonit) im Gedrit von Gèdre (Hautes-Pyrénées) diesen (*A*) und den früher von Dufrénoy (7) untersuchten von derselben Localität, aber einem andern Punkte entnommenen (*B*) analysirt. Ersterer enthielt etwa 8, letzterer etwa 11 pC. Spinell. Nach Entfernung dieses enthielt Gedrit :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
A	48,58	17,07	15,96	18,30	0,75	3,92	99,58
B	42,86	16,52	18,82	15,51	1,90	4,50	100,11,

wonach er ein thonerdereicher Anthophyllit ist, dessen optische Eigenschaften er auch nach Descloizeaux besitzt.

(1) Wenn FeO u. MnO als Vertreter von MgO genommen und der Gehalt an Fl u. Al_2O_3 vernachlässigt wird. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 53. — (3) Vgl. den Bericht über chem. Geologie. — (4) Nach Breithaupt's Härtescala, nach Mohs also zwischen 5 u. 6. — (5) Der Sauerstoff der Al_2O_3 is dabei zu dem der Basen RO addirt worden. — (6) Instit. 1861, 190; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 82; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 272. — (7) Ann. Min. [5] III, 582.

Kokscharowit.

Kleine Krystalle des Kokscharowits (1) zeigten nach den Bestimmungen von Kokscharow (2) die Combinationen des Amphibols, nämlich : ∞ P . (∞ P ∞) . + P . 0 P. Auch die Winkel stimmen mit den entsprechenden dieser Species überein, ∞ P : ∞ P = 124°4′ im klinodiagonalen Hauptschnitt, 0 P : ∞ P = 103°32′, + P : ∞ P = ungefähr 111°33′.

Peridot. (Olivin.)

H. Sainte-Claire Deville (3) hat ein Olivingerölle analysirt, welches aus 49,2 MgO, 12,4 FeO und 39,2 SiO_3 bestand, E. A. Manice (4) einen Olivin aus Basaltgeschieben von Thetford, Vermont, enthaltend 40,75 SiO_3, 9,36 FeO, 50,28 MgO.

Zirkon.

Nach Mittheilungen von G. Ulrich (5) kommt Zirkon mit Dichroïsmus (der kürzeren Axe der Krystalle parallel schön smaragdgrün) in der älteren Golddrift Australiens vor.

Kokscharow (6) beschreibt Zirkonkrystalle von der Combination P . 3 P 3 . ∞ P ∞ . P ∞ aus den Goldseifen des südlichen Urals.

G. vom Rath (7) beobachtete auch die schon von Fr. Sandberger (8) mitgetheilte Erscheinung, dafs Zirkonkrystalle in Drusen der Auswürflinge des Laacher See's im frischen Zustande von rosen- bis fleischrother Farbe erscheinen, aber bei Zutritt des Lichtes in wenigen Stunden diese Farbe verlieren. Durch Lichtabschlufs hat Teschemacher die rothe Farbe über 20 Jahre erhalten.

Willemit.

C. Firnhaber (9) hat ein Zinksilicat vom Altenberge (*A*) und R. Bleeser (10) ein solches aus Spanien (*B*) analysirt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	ZnO	HO	CO_2	Summe
A	24,12	3,17	6,72	3,37	0,54	60,34	0,93	1,36	100,55
B	24,05	—	—	—	—	75,20	0,66	—	99,91.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 681. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 567. — (3) In der S. 982 angef. Abhandl. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXI, 359. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 424. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 565. — (7) Pogg. Ann. CXIII, 291. — (8) Vgl. Jahrb. Min. 1845, 143. — (9) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 267. — (10) Ebendaselbst.

Gadolinit.

Uebereinstimmend mit A. E. Nordenskjöld betrachtet Th. Scheerer (1) den Gadolinit als rhombisch (2) krystallisirend. Seine mit dem Anlegegoniometer ausgeführten Messungen an Krystallen von Ytterby ergaben $\infty P : \infty P = 116^0 30'$, $0P : \infty P = 90^0$, $\grave{P}\infty : \breve{P}\infty = 109^0$ und $^1/_2 \breve{P}\infty : {}^1/_2 \breve{P}\infty = 71^0$. Als bisher am Gadolinit beobachtete Flächen zählt er auf: $^1/_2 P$, $0P$, $\infty\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, $^1/_2\breve{P}\infty$, $^1/_4\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$ und vielleicht die von Kuppfer angegebene $\infty\breve{P}\,{}^3/_4$.

Epidot. (Bucklandit.)

G. vom Rath (3) hat sich auf Grund ausführlicher und genauer Messungen an scharf spiegelnden und flächenreichen Krystallen des Bucklandits vom Laacher See für die Ansicht entschieden, dafs diese Varietät mit dem Orthit zu vereinigen sei und dafs, nachdem von Kokscharow (4) der Bucklandit von Achmatowsk mit dem Epidot identificirt worden, der von Arendal aber in seinen Formen und physikalischen Eigenschaften mit dem Orthit übereinstimme, der Name Bucklandit nunmehr überhaupt aufgegeben werden müsse. Seine Messungen ergaben für das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,6449 : 1,14037 und für den schiefen Winkel der Axen: $64^0 59'$, bezogen auf die von Marignac (5) für die Epidotkrystalle vorgeschlagene Stellung. Für $\infty P : \infty P\infty$ wurde $125^0 26'$; $0P : \infty P\infty$ $115^0 1'$ und $+P\infty : \infty P\infty$ $128^0 23'$ gefunden.

Ueber optische Eigenschaften des Epidots machte Kenngott (6) Mittheilungen.

(1) Jahrb. Min. 1861, 134. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 779. — (3) Pogg. Ann. CXIII, 281; Jahrb. Min. 1861, 852; Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens 1861, 2. Hälfte, 885; ausführlich in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 166. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 764. — (5) Ebendaselbst und Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1174. — (6) Jahrb. Min. 1861, 490 aus Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich IV, 2; auch schon in Kenngott's Uebersicht d. Resultate min. Forschungen im Jahre 1858, 98.

Vesuvian.

Locker verwachsene Krystalloïde eines braunen, auf dem splitterigen bis unebenen Bruche wachsglänzenden, an den Kanten durchscheinenden Vesuvians vom Findelengletscher bei Zermatt, Canton Wallis, waren nach der Analyse (1) von V. Merz (2) folgendermafsen zusammengesetzt :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	HO *)	Summe
36,96	17,71	4,98	0,42	2,43	35,93	1,79	100,98.

*) Glühverlust.

Granat. (Grossular.)

Ein Grossular (Fundort ist nicht angegeben), welchen H. Sainte-Claire Deville (3) analysirt hat, zeigte folgende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
38,6	16,2	8,6	35,4	1,4	100,2.

T. S. Hunt (4) entdeckte in einem Nickelkies führenden Kalkspath von Oxford, Canada, einen dodekaëdrischen, auch körnigen bis dichten, durchscheinenden, schön grünen, dem Uwarowit ähnlichen Thon-Kalk-Granat mit 6 pC. Chromoxyd.

(Allochroït.)

V. Merz (5) hat fast durchsichtige, lichtgrüne, in eine asbestartige Masse eingewachsene und aus dieser leicht trennbare Rhombendodekaëder des Allochroïts von Zermatt, Canton Wallis, übereinstimmend mit Damour's Analyse (6) zerlegt. Er fand :

(1) Das Mineral wurde, nachdem es für sich geschmolzen worden, mit HCl aufgeschlossen. Kenngott knüpft an die Mittheilung dieser Analyse einige Bemerkungen G. Städeler's bezüglich der aus obigen Resultaten von Diesem berechneten Formel 3 (RO, SiO_2) + RO, R_2O_3, welche auch auf viele andere Vesuviane passe; ebenso betreffs einer Erklärung Städeler's von der Erscheinung, dafs Vesuvian nach dem Schmelzen durch Säuren zersetzbar werde, indem obige nähere Zusammensetzung in ein basisches Silicat 2 (2 RO, SiO_2) + R_2O_3, SiO_2 übergehe. — (2) Kenngott's Uebersicht d. Resultate min. Forschungen im Jahre 1860, 202 aus Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. zu Zürich 1861, Heft 4; im Auss. Jahrb. Min. 1862, 354. — (3) In der S. 982 angef. Abhandl. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXI, 295; Jahrb. Min. 1861, 188. — (5) Kenngott's Uebersicht d. Resultate min. Forschungen im Jahre 1860, 203, aus Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. zu Zürich 1861, Heft 4; Jahrb. Min. 1862, 354. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1856, 848.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Summe
36,24	0,56	30,53	0,35	32,38	100,06.

Th. H. Rowney (1) fand einen broncefarbenen, metallischglänzenden Granat von der Combination ∞O, 3O3/2(?) (*rhombic dodecahedrons with bevelled edges*) von Connemara wie unter *A* zusammengesetzt, *B* giebt die Zusammensetzung der aus demselben Granat mit Epidot gemengten Matrix :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Summe	Sp. Gew.
A	39,77	15,49	16,27	25,98	2,06	0,48	100,05	3,585
B	39,27	18,21	15,11	23,45	3,17	Spur	99,21	—

Feldspath.

Um zu erfahren, ob Feldspath beim Schmelzen eine Aenderung in seiner procentischen Zusammensetzung (einen etwaigen Verlust an Alkali) erleide, analysirte S. D. Hayes (2) den von Lomnitz bei Warmbrunn in Schlesien; *A* geschmolzenen und *B* ungeschmolzenen :

	SiO_2	Al_2O_3 *)	KO	NaO	CaO	Summe	Spec. Gew. in Stücken	Spec. Gew. in Pulver
A	64,52	20,59	13,04	2,46	0,18	100,79	2,265	2,409
B	65,10	20,12	12,80	2,42	nicht best.	100,44	2,562	2,574.

*) Mit etwas Fe_2O_3.

Hayes schliefst hieraus, dafs keine wesentliche Aenderung nachweisbar sei.

Bezüglich der Aufschliefsbarkeit des Feldspaths bemerkt H. Sainte-Claire Deville (3), dafs jener, in Pulverform mit concentrirter Natronlauge gekocht, sich in ein nach Zusatz von Wasser lösliches Alkalisilicat und in ein rückständiges, aber durch Säuren leicht zersetzbares natrolithartiges Thonerde-Alkalisilicat zerlege.

Breithaupt (4) hat seine Beobachtungen über regelmäfsige Verwachsungen von je zwei Feldspathspecies fortgesetzt (5). Er glaubt, dafs die Regelmäfsigkeit dieser Verwachsungen in der Gleichheit gewisser *Einzelner* Dimen-

(1) Rep. Br. Assoc. Notices and Abstracts 1860, 72. — (2) Pogg. Ann. CXIII, 468; Jahrb. Min. 1862, 349. — (3) Ann. ch. phys. [3] LXI, 326. Aehnlich wie Feldspath verhält sich auch gegen Natronlauge Kaolin und Thon. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 69. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1859, 785; f. 1860, 760.

sionen und Winkelgröfsen der Krystalle ihren Grund habe, wodurch eine *partielle* Isomorphie, und mit ihr im Zusammenhange die Fähigkeit der Feldspathe, mit parallelen Hauptaxen über- und nebeneinander zu krystallisiren, hervorgerufen würde. Die Feldspathzwillinge von Baveno hält Breithaupt demzufolge und nach der Art ihrer Verwachsung mit Albit nicht für Orthoklas, sondern für Mikroklin. Auch glaubt Er, dafs der Sanidin aus dem Trachyt des Drachenfelses am Rhein ursprünglich eine dem Perthit ähnliche Verwachsung von Sanidin mit einem anderen, jetzt verwitterten Feldspath sei, welcher letztere wahrscheinlich, wegen der gleichen Neigung von $+ P \infty$ zur Hauptaxe, Anorthit gewesen wäre. Dieser Vermuthung Breithaupt's schliefst sich G. vom Rath (1) an, meinend, dafs von dieser Verwachsung des Sanidins vom Drachenfels mit einem anderen Feldspathe seine Brüchigkeit in der Richtung des Orthopinakoïds abhänge.

Perthit.

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung des Perthits (2) von Bathurst bei Perth in Canada und der beiden Feldspathspecies, aus deren gesetzmäfsiger Verwachsung er entstanden ist, hat Gerhardt (3) in Bonn Untersuchungen ausgeführt. Er analysirte *A* den ganzen Perthit, *B* die rothen, orthoklastischen und *C* die weifsen klinoklastischen Verwachsungslamellen, welche beiden letzteren durch Zerschlagen des Perthits und sorgfältiges Auslesen der betreffenden Theile nach Möglichkeit getrennt wurden. Die Analysen (4) ergaben :

	Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
A	2,601	65,827	18,45	1,72	Spur	8,54	5,06	0,32	99,917
B	2,570	65,36	18,27	1,90	Spur	12,16	2,25	—	99,94
C	2,6148	67,23	18,52	1,47	Spur	8,34	8,50	—	99,06.

(1) Beitrag zur Kenntnifs der Trachyte des Siebengebirges. Bonn 1861, 18. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 780. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1861, 151 im Ausz.; ausführlicher Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 475. — (4) Bei diesen wurde auf die Bestimmung der Alkalien besondere Rücksicht genommen und jede Probe mit reinem Fluorammonium aufgeschlossen.

Diese Zusammensetzung und das Sauerstoffverhältnifs von $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{S}i$, welches bei allen Analysen nahezu 1 : 3 : 12 ist, zeigt, dafs dieser Perthit eine Verwachsung von ungefähr 54 Theilen Orthoklas mit 46 Theilen Albit ist. Eine ähnliche Verwachsung derselben Feldspathe setzt Gerhardt auch bei noch mehreren Feldspathen von verschiedenen Fundorten (Hirschberg, Lomnitz, Drachenfels, St. Gotthardt (Adular), Mursinsk, Schaitanka, Elba, Zwiesel, Grönland, Delaware-County) voraus, ohne dafs es Ihm, wegen Feinheit der Lamellen, möglich gewesen wäre, den chemischen Nachweis zu liefern.

Orthoklas. (Glasiger Feldspath.)

Descloizeaux (1) fand, dafs die Lage und Neigung der *optischen Axen* im durchsichtigen *glasigen Feldspath* von Wehr in der Eiffel durch Erhitzung Aenderungen erleidet. Die Gröfse dieser ist theils von der Höhe, theils von der Dauer der einwirkenden Temperatur abhängig. Bis etwa 600° sind die Aenderungen jener optischen Elemente vorübergehend, d. h. diese gehen beim Erkalten in ihre ursprünglichen Verhältnisse zurück, über jene Temperatur hinaus werden sie bleibend.

(Adular.)

An einem Penetrationsvierling des Adulars vom Berge Cavradi fand G. vom Rath (2) die für jenes Mineral neuen Flächen : $^7/_6 P\infty$ und $^7/_6 P 8$, mit Neigungen von $^7/_6 P\infty : 0 P = 122^{\circ}45'$ und $^7/_6 P 8 : (\infty P \infty) = 93^{\circ}16'$. Bezüglich der Bemerkung vom Rath's (3), dafs das von Hessenberg (4) nach oben gerichtete Ende der alpinischen Adularvierlinge dem freien Ende der Feldspathzwillinge von Baveno entspreche und nicht, wie Dieser meine, dem aufgewachsenen, hält Hessenberg (5) seine frühere gegentheilige Behauptung aufrecht.

(1) Compt. rend. LIII, 64; Instit. 1861, 234. — (2) Pogg. Ann. CXIII, 425; auch in Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. und Westphalens, 18. Jahrg., 74. — (3) Pogg. Ann. CXIII, 427. — (4) Vgl. mineralogische Notizen in Abhandl. d. Senkenberg'schen naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. II, 158. — (5) Vgl. mineralogische Notizen in Abhandl. d. Senkenberg'schen naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 44.

(Adular.) Ueber die muthmaſsliche Bildungsweise des von A. Knop (1) in einem Prophyrconglomerat bei der Mittel-Klitzsch- oder (wie Volger es corrigirt) Hasenmühle bei Oberwiesa unfern Chemnitz in Sachsen aufgefundenen Orthoklases hat Volger (2) seine Ansichten ausgesprochen.

(Gemeiner Feldspath.) Ein Feldspath von Grönland ergab bei einer Analyse von Haughton (3) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Summe
64,40	18,96	1,04	0,45	0,14	2,35	13,07	100,41.

Ein groſser Orthoklaskrystall von sehr frischem Aussehen aus dem Granit der Brandmatt im nördlichen Schwarzwalde wurde von R. Müller (4) auf Alkalien und alkalische Erden geprüft. Es wurde darin gefunden :

KO	NaO	BaO, MgO	HO
12,25	2,38	deutliche Spuren	0,25 pC.

Fleischrother Feldspath von der Spaltbarkeit des Orthoklases aus einem grobkörnigen Ganggranit, welcher am Wege vom Badener Conversationshause auf das höher liegende Rondel ansteht, ergab bei der Analyse von H. Risse (5) :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	Summe
65,32	19,52	0,15	11,66	3,12	99,77.

Ein von F. Sandberger als *Natron-Orthoklas* bezeichnetes Mineral, welches rechtwinkelig spaltet, weiſs von Farbe ist und in grobkörnigen schriftgranitartigen Ausscheidungen in einem feinkörnigen Gneus bei Lochwald und Glashütte im nördlichen Schwarzwald enthalten ist, analysirte Seidel (6); es ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	KO	NaO	Summe
66,372	19,946	Spur	0,399	3,420	9,635	99,766.

(1) Vgl. Jahrb. Min. 1859, 595 u. 596; auch Jahresber. f. 1859, 788. — (2) Jahrb. Min. 1861, 1. — (3) Chem. News 1861, 95. — (4) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Groſsherzogthums Baden, 11. Heft, 55. — (5) Ebendaselbst 48. — (6) Ebendaselbst 60.

(Gemeiner Feldspath.)

Demnach steht der Natron-Orthoklas dicht neben Breithaupt's Loxoklas.

Richter und Rube haben, wie Th. Scheerer (1) mittheilt, die im grauen und rothen Gneus des sächsischen Erzgebirges vorkommenden Feldspathspecies analysirt. Sie fanden :

A im Feldspath des grauen Gneuses : *1*) weifser Orthoklas von Grube Himmelfahrt, Abrahamschacht (vgl. *A*, *4* bei Gneus, Chem. Geol.), *2*) derselbe, von einer Ausscheidung desselben Gesteins. *3*) Ebensolcher, Davidschacht derselben Grube. *4*) Rother Orthoklas von Glashütte. *5*) Röthlicher Orthoklas vom Schieferleither Tiefen Erbstollen, Hoffnung Morgengang, zwischen den Jahrestafeln 1845 und 1846. *6*) Weifser triklinometrischer Feldspath aus dem Drehfelder Gneus (*A*, *8* bei Gneus, Chem. Geol.) vom dritten Lichtloche des Rothschönberger Stollens bei Reinsberg, häufig mit Zwillingsstreifung, spec. Gew. = 2,61 (Breithaupt). *B*) Feldspath des rothen Gneuses. *7*) Weifser Orthoklas aus (vgl Nr. 14 Chem. Geol. bei Gneus) Gneus zwischen Leubsdorf und Eppendorf.. *8*) Röthlicher Orthoklas aus dem Wittigschachte bei Churprinz. *9*) Defsgleichen von Emanuel Erbstollen, von der fünften Gezeugstreckensohle des Kunst- und Treibschachtes. *10*) Röthlicher Feldspath aus grobkörnigem, granitartigem Gneus von Hartha.

A, *1*, *2*, *3*, *4*, *5* und *B*, *7*, *8* und *9* wurden von Richter; *A*, *6* und *B*, *10* von Rube analysirt.

		SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	*1*	66,22	19,13	Spur *)	—	1,10	0,21	12,33	1,01	0,09	100,09
	2	65,77	18,38	Spur	—	0,67	0,11	13,88	0,77	0,25	99,78
	3	65,13	18,79	Spur	—	0,77	0,43	12,15	1,37	0,17	98,81
	4	64,53	17,96	Spur	Spur	0,72	Spur	14,90	Spur	0,45	[illegible]
	5	65,82	17,82	Spur	Spur	1,15	0,57	11,35	2,14	0,11	100,[illegible]
	6	66,99	18,40	—	—	0,90	0,21	0,74	12,10	—	100,10
B	*7*	65,00	18,76	0,82	—	0,32	0,10	13,99	0,66	0,22	99,87
	8	65,10	17,41	1,03	—	0,52	0,15	13,21	2,23	0,39	100,04
	9	66,21	18,01	1,87	—	0,98	0,13	8,99	3,87	0,19	99,75
	10	66,69	18,44	1,28	—	0,85	0,34	7,48	4,28	—	99,36

*) Mechanisch eingemengt.

Die Sauerstoffverhältnisse von RO : R_2O_3 : SiO_3 nähern sich bei sämmtlichen Feldspathen, aufser Nr. 6 (welchem das von 1 : 2,5 : 10 zukommt) dem von 1 : 3 : 12, also dem des Orthoklases.

(1) In der S. 1000 angef. Abhandl.

Albit.

Einen grünen, zwillingsstreifigen, mit Rauchquarz vorkommenden Albit von Moriah, Essex-County, New-York, analysirte E. H. Twinning (1) :

Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverl.	Summe
2,633*)	67,01	19,42	0,95	0,39	Spur	11,47	0,25	0,24	99,78.

*) Nach Brush's Bestimmung.

Oligoklas.

Seneca (2) fand in einem grünlichweifsen, mit rothem Kalifeldspath und Granat (manganhaltigen von der Combination 2 O 2, ∞ O ∞) vergesellschafteten Oligoklas aus nesterweisen Ausscheidungen im grobkörnigen Gneus der Umgebung von Gaggenau, nordöstlich von Baden :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
63,63	22,52	3,85	0,44	2,29	8,39	101,12.

Andesin.

T. S. Hunt (3) analysirte den Feldspath eines aus diesem, Magnesiaglimmer, Augit, Hypersthen, Magnet- und Titaneisen bestehenden Gesteins (Hypersthenit) von Chateau Richer (Montmorency, Canada). Der Feldspath ist triklinometrisch, fleischroth, mit Zwillingsstreifung und vom spec. Gew. = 2,667-2,674. Härte = 6. Er enthielt nach drei Analysen :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
A	59,55	25,62	0,75	7,73	—	0,96	5,09	0,45	100,15
B	59,85	25,55	0,65	6,94	0,11	0,96	5,09	0,30	99,45
C	59,80	25,39	0,60	7,78	0,11	1,00	5,14	0,00	99,82.

*) Glühverlust.

Demgemäfs steht er dem Andesin nahe.

Labrador.

Seidel (4) analysirte einen weifsen und matten, nur auf den Hauptspaltungsflächen (diese bilden mit einander einen Winkel von annähernd 87°) glänzenden und auf einer derselben deutlich parallel gestreiften Feldspath, welcher aus einem grobkörnigen dioritischen Gesteine

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 357; Jahrb. Min. 1861, 578. — (2) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 62. — (3) Aus Geolog. Survey of Canada 1857, 357 in Jahrb. Min. 1862, 83. — (4) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 61.

zwischen Junkerwald und Glashütte im nördlichen Schwarzwalde stammte, vor dem Löthrohr leicht zum weißen Email schmolz, die Flamme dabei gelb färbte und von Salzsäure ohne Kohlensäureentwickelung zersetzt wurde. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	MgO	HO	Summe
54,720	26,278	6,366	1,917	6,674	Spur	4,045	100,000.

F. Sandberger hält dieses Mineral für einen etwas zersetzten Labrador.

Labradorit. A. Streng (1) hat eine im frischen Melaphyr des Rabensteines bei Ilfeld am Harz gefundene Krystallgruppe eines feldspathartigen Minerals analysirt, welche nach Seiner Ansicht (Naumann bestätigte diese) aus drei, unter sich wahrscheinlich gesetzmäfsig verwachsenen Individuen bestand, von denen zwei (*b* und *d*) eine nach einem anderen Zwillingsgesetze gebildete Streifung auf der deutlichsten Hauptspaltungsfläche zeigten, als das dritte (*c*), welches die Streifung auf der minder deutlichen Hauptspaltungsfläche wahrnehmen liefs. Die Krystalle waren vollkommen durchsichtig, farblos, oder ganz hell grünlich gefärbt. Auf der vollkommensten Spaltungsfläche zeigten zwei Individuen (*b* und *d*) Perlmutterglanz, das dritte (*c*) starken Glasglanz, der unvollkommen muschelige Bruch Fettglanz. Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral leicht zum klaren farblosen Glase. Spec. Gew. = 2,685 bei 24° C., Härte = 6.

Das zur Analyse verwendete Material stammt zum Theil von den Individuen *c* und *d* (*A*), zum Theil von *c* allein (*B*).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
A	57,00	26,90	1,32	8,64	0,20	1,37	5,17	0,10	0,42	101,12
B	56,68	27,06	1,46	8,59	—	—	—	—	—	—

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIII, 66 ff.

Streng leitet aus dem Mittel beider Analysen das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 0,94 : 3 : 6,79$ ab, welches dem des Labradorits am nächsten kommt. Auch der hohe Kalk- und Thonerdegehalt des Minerals spricht nach Ihm für Labradorit, wiewohl der Kieselsäuregehalt höher ist, als er bei diesem zu sein pflegt, jedoch den des Oligoklases und selbst den des Andesins noch lange nicht erreicht.

Saussurit.

Ein dichtes saussuritartiges, die Grundmasse des Gabbro's von Rawdon und Chertsey (District Montreal, Canada) bildendes Mineral fand T. S. Hunt (1) aus :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	X *)	Summe
54,45	28,05	0,45	9,68	1,06	6,25	0,55	100,49.

*) Glühverlust.

also ähnlich dem Labradorit zusammengesetzt.

Umgewandelter Leucit.

Die früher von Naumann beschriebenen und von Bergemann (2) analysirten umgewandelten Leucitkrystalle aus der Gegend von Oberwiesenthal hat auch Kühn (3) untersucht und gefunden :

SiO_3	Al_2O_3	KO	HO	Summe
56,87	25,78	15,84	1,51	100,00.

Rammelsberg (4) unterwarf auch die graugelbe Grundmasse, in welcher die umgewandelten Leucitkrystalle eingeschlossen sind und welche krystallinisch-körnig, etwas porös ist und zahlreiche gelbe Punkte von Eisenoxydhydrat enthält, der Analyse. Beim Glühen gab das lufttrockene Pulver bei zwei Versuchen 4,04 und 5,50 pC. Wasser. Concentrirte Salzsäure lieferte einen gelben Auszug, der keine Spur Eisenoxydul, aber 8,23 pC. Eisenoxyd, 0,22 pC. Magnesia und wenig Thonerde enthielt,

(1) Aus geolog. Survey of Canada 1857, 357 in Jahrb. Min. 1862, 84. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 760. — (3) Jahrb. Min. 1861, 59. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIII, 96; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 168.

während 85,25 pC. unzersetzt blieben. Jene 8,23 pC. Eisenoxyd betrachtet Rammelsberg mit 1,39 Wasser als Brauneisenstein, das übrige Wasser (von 5,50 pC.) als zur Zusammensetzung der Grundmasse gehörig.

A der rein weifse unzersetzbare geglühte Rückstand, *B* berechnete Zusammensetzung der ganzen Grundmasse *a*) mit —, *b*) ohne Eisenoxydhydrat.

	SiO_3	Al_2O_3	BaO	MgO	KO	NaO	HO	X*)	Summe
A	62,49	23,81**)	0,33	0,40	12,97	Spur	—	—	100,00
B *a*)	53,27	20,30	0,28	0,56	11,06	Spur	4,11	9,62	99,29
B *b*)	59,51	22,60	0,31	0,63	12,35	Spur	4,60	—	100,00.

*) Eisenoxydhydrat. — **) Mit wenig Eisenoxyd.

Aus der Vergleichung dieser analytischen Resultate mit denen Bergemann's schliefst Rammelsberg, dafs die Substanz der aus Leucit hervorgegangenen Krystalle und die der Grundmasse eine und dieselbe, und zwar nicht *Kalioligoklas*, dessen Existenz noch nicht nachgewiesen, sondern *Orthoklas* sei, welchem eine kleine Menge Thon beigemengt wäre. Für Orthoklas spreche das Verhalten vor dem Löthrohr, wie auch das specifische Gewicht (vgl. a. a. O.).

Staurolith.

Rammelsberg (1) hat, veranlafst durch die Erkennung der grofsen Differenzen im Allgemeinen und der bemerkenswerthen Uebereinstimmung im Besonderen der bisher bekannt gewordenen Analysen von Staurolith, nach denen der Kieselsäuregehalt von 27 bis 50 pC., der Thonerdegehalt von 55 bis 36 pC. schwankt, dagegen die Menge des Eisenoxyds nur von 13 bis 18 pC. und in den meisten Fällen 15 bis 16 pC. beträgt, eine chemische Untersuchung dieses Minerals von verschiedenen Fundorten ausgeführt. Durch das beständige Vorkommen von Magnesia im Staurolith zu der Vermuthung geführt, dafs das Eisen zum Theil oder ganz als Oxydul vorhanden sein könne, wurde

(1) Pogg. Ann. CXIII, 599; Jahrb. Min. 1861, 579; Berl. Acad. Ber. 1861, 368; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 167.

bei der Analyse besondere Sorgfalt auf die Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens verwandt, wobei es sich herausstellte, dafs Staurolith theils nur wenig, theils gar kein Eisenoxyd, statt dessen Oxydul enthält. Bei den Analysen wurde das Eisenoxydul volumetrisch durch übermangansaures Kali bestimmt, nachdem das Mineral bei Luftabschlufs mit Borax geschmolzen und dann in verdünnter Salzsäure aufgelöst worden war. Das Mineralpulver von den reinsten Stücken wurde mit dem Magneten behandelt, um etwa vorhandenen Magneteisenstein zu entfernen.

Staurolith.

A Staurolith aus Massachusets, grofse schwarze und braunschwarze Krystalle, braun durchscheinend. *B* vom St. Gotthardt, durchsichtig braune Krystalle, von Cyanit begleitet und im Paragonit eingewachsen. *C* ebendaher und mit denselben Eigenschaften, oft Cyanitkrystalle einschliefsend. *D* von Franconia, New-Hampshire, braun durchscheinend und mit rothem Granat verwachsen. *E* von Goldenstein in Mähren, braun, in rothbraunen Glimmerschiefer eingewachsen und von kleinen röthlichen Granatkrystallen begleitet; durchscheinend, äufserlich oft von Glimmer bedeckt. *F* von Litchfield in Connecticut, schwarze, undeutliche Krystalle im Glimmerschiefer. *G* von Airolo (?), schwarz, im grauen Glimmerschiefer liegend, welcher braune Granaten führt; gelbgrau durchscheinend, wahrscheinlich nicht ganz rein. *H* von Lisbon, New-Hampshire, grofse, gelbbraune Krystalle im grauen Glimmerschiefer, welcher amethystfarbene Granaten führt. *I* aus der Bretagne. *K* von Pitkäranta in Finnland aus grauem Glimmerschiefer, die Krystallflächen gewöhnlich mit feinen Glimmerblättchen bedeckt.

	Spec. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	Glühverl.	Summe
A	3,772	28,86	49,19	3,20	13,82	1,28	2,24	0,43	98,52
B	3,744	29,60	48,53	4,25	11,50	0,96	3,12	0,76	98,72
C	—	35,05	44,18	5,21	11,48	Spur	2,86	0,95	99,73
D	3,764	35,36	48,67	2,27	13,05	Spur	2,19	0,27	101,81
E	3,654 3,660	35,15	44,02	0,88	12,16	1,41	3,06	1,27	97,95
F	3,622	36,62	42,92	1,85	12,80	0,70	2,93	1,00	98,82
G	3,66-3,73	43,26	40,45	2,40	10,92	—	2,09	0,45	99,57
H	3,413	49,10	37,70	—	10,69	Spur	1,64	0,68	99,81
I	3,527-3,529	50,75	34,86	2,86	10,45	Spur	1,80	0,38	101,10
K	3,265	51,32	34,30	—	11,01	0,42	2,32	0,59	99,96.

Rammelsberg weist darauf hin, wie es zwar auch durch diese Untersuchungen sich bestätige, dafs nicht allein

die Zusammensetzung des Stauroliths von verschiedenen Fundorten wesentliche Abweichungen zeige, sondern auch von demselben (vgl. *B* und *C*); wie aber auch aus den Sauerstoffverhältnissen, welche für

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
$\dot{R}$	0,5	0,5	0,5	0,48	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,65
$\ddot{R}$ *)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
$\dddot{Si}$	1,9	1,9	2,49	2,37	2,65	2,8	3,5	4,4	4,5	5,0.

*) Mit Einschlufs des Sauerstoffs von Fe_2O_3.

berechnet wurden, folge, dafs die verschieden zusammengesetzten Staurolithe in einer ähnlichen Beziehung zu einander ständen, wie die isomorphen Glieder der Feldspathgruppe, dafs nämlich, wie bei diesen eine Verbindung RO, R_2O_3, auch bei jenen eine solche $RO, 2R_2O_3$ mit variablen Mengen SiO_3 verbunden gedacht werden könne. Die allgemeine Formel der Staurolithe wäre demnach: $(RO, 2R_2O_3) + n\ SiO_3$, wobei die Isomorphie der verschieden zusammengesetzten Varietäten unabhängig von dem Werthe n erscheine. Betrachte man den ganzen Eisengehalt des Stauroliths als Oxydul und das in nur geringer Menge darin vorkommende Oxyd als nachträglich erzeugt und als Basis RO in Rechnung gebracht, so würde das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3$ sich folgendermafsen herausstellen:

für	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
$\dot{R}O$	0,68	0,64	0,7	0,55	0,64	0,68	0,6	0,5	0,65	0,65
$\ddot{R}_2$	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
$\dddot{Si}$	1,97	2,0	2,78	2,44	2,65	2,9	3,6	5,0	4,8	5,0

und die allen Staurolithen gemeinsame Verbindung = $2RO, 3R_2O_3$ sein.

Glimmer.

A. Defrance (1) hat schwarzen, in grofsen Krystallen im Zirkonsyenit von Brevig vorkommenden Glimmer analysirt. Er fand:

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIV, 28; auch besonderer Abdruck daraus: die Gneuse des sächsischen Erzgebirges und verwandte Gesteine. Berlin 1862, 84; z. Th. in Göttingen gel. Anz. 1861, 33; Jahrb. Min. 1861, 613; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 187; Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenm. 1861, 264.

SiO_3	TiO_2*)	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
35,93	0,99	10,98	9,82	26,98	0,72	1,04	5,13	0,24	5,18	4,30	101,26.

*) Wahrscheinlich etwas zu gering.

Glimmer.

Das Sauerstoffverhältnifs von (RO) (1) : R_2O_3 : SiO_3 = 11,14 : 8,07 : 19,05 entspricht der Formel : $3[(RO)_3, SiO_3] + 2(R_2O_3, SiO_3)$.

Zur Kenntnifs der mineralogischen Zusammensetzung der erzgebirgischen Gneusvarietäten hat Th. Scheerer (2) auch den Glimmer derselben analysiren lassen und theils selbst zerlegt.

A aus dem grauen Gneus. *1*) Schwarzer Glimmer zwischen Kleinwaltersdorf und Freiberg; im durchfallenden Lichte broncefarben. Optisch-zweiaxig mit sehr geringem, scheinbarem Neigungswinkel der Axen. *2*) Desgleichen von einem Punkt zwischen Freiberg und dem Richtschachte von Reiche Zeche, mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften als *1*. *3*) und *4*) Desgleichen, schuppig, von der Grube Bescheert Glück bei dem Städtchen Brand, ähnlich den vorigen, aber leichter, mit rother Farbe verwitternd. *B* aus dem rothen Gneus. *5*) Lichter Glimmer zwischen Gahlenz und dem Chausseehaus von Hohenlinde. Von graulich-grüner Farbe und lebhaftem metallischem Glasglanz, in dünnen Schuppen fast silberweifs; nahezu optisch-einaxig. *6*) Desgleichen von Hohenlinde und überhaupt dem sub *5* ähnlich. *C* Glimmer aus Silicatgesteinen von zweifelhafter Beschaffenheit. *7*) Licht tombakbrauner Glimmer aus Gneus vom Bär Flachen, Grube Himmelsfürst, grofsblätterig; stark optisch-zweiaxig. *8*) Desgleichen aus Granit vom Buchenberge zwischen Leubsdorf und Borstendorf. Dunkler als der sub *7*; optisch-zweiaxig.

		SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	1	37,50	3,06	17,87	12,93	9,95	0,20	0,45	10,15	0,83	3,00	3,48	99,42
	2	36,89	3,16	15,00	16,29	6,95	—	1,75	9,65	6,06	—	4,40	100,15
	3	37,06	3,64 *)	16,78	6,07	15,37	Spur	0,57	9,02	5,96	2,86	3,77	101,10
	4	37,18	2,47	17,53	6,20	15,35	0,31	0,79	9,05	5,14	2,93	3,62	100,57
B	5	50,77	0,80	26,29	3,28	3,60	—	0,15	0,89	10,56	—	4,40	100,24
	6	51,80	—	25,78	5,02	2,25	0,41	0,28	2,12	6,66	1,22	4,79	100,33
C	7	47,84	1,72	29,98	2,91	1,12	Spur	0,05	2,02	9,48	—	4,40	99,52
	8	48,15	0,99	29,40	2,14	2,84	—	0,15	2,84	9,13	—	4,60	100,24

*) stark eisen- und thonerdehaltig.

(1) (RO) im Sinne von Scheerer's Theorie des polymeren Isomorphismus, demzufolge 3 HO = 1 RO. — (2) In der S. 1000 angef. Abhandl.

1, 4, 5 und 7 wurden von Scheerer; 2, 6, 8 von Rube, und 3 von Keibel analysirt. Für Nr. 1 und 2 ist das Sauerstoffverhältnifs von (RO) (1) : R_2O_3 : SiO_3 = 6 : 9 : 15, entsprechend der Formel : $2[3(RO), SiO_3] + 3[R_2O_3, SiO_3]$; für Nr. 3 und 4, 3 : 3 : 6, Formel = $3(RO), SiO_3 + R_2O_3, SiO_3$; für Nr. 5 und 6, 1 : 3 : 6, Formel = $(RO), SiO_3 + R_2O_3, SiO_3$; für Nr. 7, 3 : 12 : 20, Formel = $9(RO), 4SiO_3 + 4[3R_2O_3, 4SiO_3]$; für Nr. 8, 3 : 9 : 16, Formel = $9(RO), 4SiO_3 + 3[3R_2O_3, 4SiO_3]$.

Scheerer hebt hervor, dafs, wenn man das allgemeine Formel-Schema (d. i. dasjenige, welches das Sauerstoffverhältnifs von $(SiO_3 + TiO_2)$: $(R_2O_3 + RO)$ ausdrückt) des Glimmers aus dem grauen Gneus (Nr. 1-4) = $[3(RO), R_2O_3]SiO_3$ zu dem des Glimmers aus dem rothen Gneus (Nr. 5 und 6) = $2[3(RO), R_2O_3]\ 3SiO_3$ addirt, man das des Glimmers aus dem mittleren Gneus (Nr. 7 und 8 = $3[3(RO), R_2O_3]\ 4SiO_3$ erhält, und man ein Atom des letzteren als aus je einem Atom der beiden ersteren zusammengesetzt betrachten könne.

Lepidolith.

Bunsen und Kirchhoff (2) haben im Lepidolith von Rozena bei Hradisko in Mähren den Gehalt an Rubidium und Cäsium (3) bestimmt und ihre Resultate mit einer von Cooper ausgeführten Analyse dieses Lepidoliths combinirt. Demgemäfs enthält dieser :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	RbO	CsO	LiO	LiFl	NaFl	KFl	HO	Summe
50,82	28,54	0,78	1,01	0,51	0,24	Spur	0,70	0,99	1,77	12,06	3,12	99,99.

(1) Hier wie in den folgenden Formeln ist (RO) = $(RO, {}^m/_3HO)$, letzteres nach Scheerer's Theorie des polymeren Isomorphismus (3 HO = 1 RO) die Monoxyde vertretend. — (2) Pogg. Ann. CXIII, 343; J. pr. Chem. LXXXV, 125; Jahrb. Min. 1862, 600. — (3) Schrötter fand auch im Lithionglimmer von Zinnwald Rubidium und Cäsium in verhältnifsmäfsig so beträchtlicher Menge, dafs er diesen Glimmer als das geeignetste Material zur Darstellung jener Körper empfiehlt. Wien. Acad. Ber. [2] XLIV, 220; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 599.

Wasserhaltige Silicate. Euklas.

An drei Centimeter langen, durchsichtigen, grünlich-weifsen Krystallen des Euklases aus den dem Kaufmann Bakakin gehörenden Goldseifen an der Sanarka, Gouv. Orenburg, über deren Vorkommen und Flächenreichthum Kokscharow schon früher (1) Mittheilungen machte, fand Dieser (2) Combinationen von + (3 P 3), (3 P³/₂), — P, — (2 P 2), (P ∞), (2 P ∞), + ¹/₂ P ∞, ∞ P. (∞ P 2), (∞ P ∞).

Kaolin. (Pholerit. Nacrit.)

Pisani (3) hat einen, in Spalten des bläulich-grauen Sandsteins von Lodève (Hérault) vorkommenden krystallinisch-schuppigen Pholerit (*A*) analysirt; R. Müller (4) einen ähnlichen von der Grube Einigkeit bei Freiberg (*B*) :

	SiO_3	Al_2O_3	HO	Summe
A	47,0	39,4	14,4	100,8
B	47,74	39,48	14,06	101,28

entsprechend der Formel : $3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO$.

Glossecollit.

Pisani (5) hat den Glossecollit Shepard's (6), von Dade County, Georgia, analysirt. Er ist, nach Des-cloizeaux, dicht, von muscheligem Bruch, matt, auf dem Strich glänzend werdend, von Farbe weifs und hängt an der Zunge. Im Wasser wird er nicht plastisch, aber an den Kanten durchscheinend und nach Entweichung einiger Luftbläschen opalisirend. Das Mineral ist zart anzufühlen und sehr brüchig. Im Kölbchen entwickelt es Wasser und wird bläulich-grau; es ist vor dem Löthrohr unschmelzbar und wird mit Kobaltsolution schön blau. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zersetzt. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	HO	Summe
40,4	37,8	0,5	21,8	100,5.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 700. — (2) Petersb. Acad. Bull. IV, 564. — (3) Compt. rend. LIII, 1072; Rép. chim. pure IV, 64. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXI, 365; Mittheilung von Dana. — (5) Compt. rend. LII, 310; Instit. 1861, 78; J. pr. Chem. LXXXII, 515. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1857, 663.

S. g. verhärteter Talk.

Ein auf Gängen im Gneus von Bristol, Connecticut, vorkommender s. g. verhärteter Talk von dunkel lauchgrüner Farbe ergab bei der Analyse von H. H. Lummis (1):

SiO_2	FeO	MgO	HO
64,00	4,75	27,47	4,80.

Kupferoxydsilicate.

F. Field (2) macht Mittheilungen über die von Ihm und Domeyko ermittelte Zusammensetzung verschieden gefärbter amorpher Kupferoxydsilicate von Chile. *A.* Grüne und blaue Silicate. *1)* S. g. Llanca, aus Rothkupfererz durchsetzenden Trümern der Grube Andacollo. *2)* Eine andere Varietät von rein grüner Farbe; beide nach Domeyko. *3a* Türkisblaues Mineral von einer Grube bei Tambillos in der Nähe von Coquimbo. *3 b* Dasselbe nach Abzug des Eisenoxyd- und Thonerdegehalts in 100. Analysirt von Field. *B.* Schwarzes dichtes Kupferoxydsilicat von muscheligem Bruch und Glasglanz; vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten schmelzend, Wasser ausgebend; von Salzsäure zersetzbar. Kommt selten, vorzüglich auf einer Grube (Higuera) der Provinz Coquimbo in schmalen Trümern des Rothkupfererzes und der blauen und grünen Silicate vor; analysirt von Domeyko.

	A				*B*
	1.	*2.*	*3a*	*3b*	*4.*
SiO_2	52,20	75,90	28,21	30,59	28,20
CuO	29,50	12,00	39,50	42,83	50,10
HO	16,70	10,10	24,52	26,58	19,10
Fe_2O_3	—	—	2,80	—	2,60
Al_2O_3	1,20	2,00	4,97	—	—
Summe	99,60	100,00	100,00	100,00	100,00.

Serpentin.

V. Merz (3) hat fünf Serpentinvarietäten vom Findelengletscher bei Zermatt, Canton Wallis, analysirt. *1)*

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 368. — (2) Phil. Mag. [4] XXII, 361; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 476. — (3) Kenngott's Uebersicht d. Resultate min. Forschungen im Jahre 1860, 199 aus Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. zu Zürich, 1861, 4. Heft; Jahrb. Min. 1862, 354.

versteckt feinfaserigen, weifsen, mit muscheligem Querbruch; *2)* graulich- bis gelblichgrünen, übrigens dem vorigen ähnlich; *3)* einen, Nr. *1)* sehr ähnlichen, nur mit deutlicherer Faserung; *4)* einen dichten, plattenförmigen, von hellgelblichgrüner Farbe, Härte = 3,5 bis 4,0; *5)* einen ebenfalls dichten, weifslichen oder hellgraulichgrünen, von Härte = 3,5.

	1.		*2.*	*3.*	*4.*	*5.*
SiO_2	42,53	42,37	42,27	42,44	42,45	42,18
MgO	42,39	—	43,10	42,97	42,56	42,90
FeO	2,22	2,28	1,88	1,80	2,12	2,28
HO *)	13,64	13,65	13,59	13,48	13,70	13,60
Summe	100,78	—	100,84	100,69	100,83	100,86.

*) Glühverlust.

Alle diese Varietäten lassen aufserdem noch Spuren von MnO und Al_2O_3 sowie von organischen Substanzen erkennen, welche letzteren beim Glühen des Minerals eine vorübergehende Schwärzung hervorbringen.

Wagit.

Radoszkovski (1) nennt ein bei Nijni-Jagurt im Ural vorkommendes, in Gestalt von warzigen Sinterkrusten erscheinendes Mineral Wagit. Unter der Loupe erscheinen die Krusten aus glänzenden, zeolithähnlichen, aber nicht zu bestimmenden Krystallisationen gebildet. Die Farbe des Minerals ist hellgrünlich-blau, die Härte 5 und das spec. Gew. = 2,707. Vor dem Löthrohr wird es opak, verliert Wasser und schmilzt nicht; durch Säuren wird es zersetzt ohne Brausen. Bei der Analyse erhielt Radoszkovski:

SiO_2	CaO	ZnO	HO	CuO, FeO	Summe
26,0	1,55	66,9	4,7	Spuren	99,15.

Er berechnet daraus die Formel $3ZnO, SiO_3 + HO$ (2).

(1) Compt. rend. LIII, 1071; Rép. chim. pure IV, 68; Phil. Mag. [4] XXIII, 160. — (2) Brush (Sill. Am. J. [2] XXXIV, 207) hält den Wagit für eine Varietät des Kieselzinkerzes.

Apophyllit.

Röthlicher Apophyllit von Andreasberg wurde von H. Stölting (1) analysirt :

SiO_3	CaO	KO	HO	Summe
51,73	25,02	5,10	15,73	99,58.

Gyrolith.

H. How (2) hat Gyrolith von Neu-Schottland (von einem Ort zwischen Margaretville und Port George, Annapolis County) analysirt und darin gefunden :

SiO_3	CaO	Al_2O_3	MgO	KO	HO	Summe
51,90	29,95	1,27	0,08	1,60	15,05	99,85.

Dieser Gyrolith, von Perlmutterglanz auf den Spaltungsflächen, findet sich von Kalkspath begleitet im Apophyllit, in diesem rundliche Concretionen mit scharfen Umrissen bildend. Aus der Art des Zusammenvorkommens jener Mineralien und der chemischen Zusammensetzung des Gyroliths und des Apophillits schliefst How, dafs Gyrolith sich aus diesem durch Verlust von Kali unter dem Einflufs kohlensäurehaltiger Gewässer gebildet habe (3).

Cerit.

Cerit von der Bastnäsgrube enthielt nach H. Sainte-Claire Deville (4) 0,05 pC. Titansäure und 0,51 pC. telluriger Säure mit Spuren von Vanadium.

Tritomit.

Bei einer Analyse des Tritomits von Brevig erhielt F. P. Möller (5) :

SiO_3	SnO_2	$TaO_2 + ZrO_2$	Ce_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CeO
15,38	0,74	3,63	4,48	0,49	2,27	1,61	10,66

LaO + DiO	YO	CaO	BaO	SrO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
44,05	0,42	6,41	0,19	0,71	0,16	2,10	0,56	5,63	99,49.

Daraus berechnet sich das Sauerstoffverhältnifs von HO : $RO : R_2O_3 : (RO_2 + SiO_3) = 5{,}00 : 10{,}51 : 2{,}51 : 8{,}99$ (6)

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 267. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXII, 13; Edinb. new phil. Journ. 1861, 117; Jahrb. Min. 1862, 191; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 477. — (3) In Folge Reakirt's Entdeckung eines Fluorgehalts im Apophyllit der Fundy-Bay (Neu-Schottland, vgl. Jahresber. f. 1853, 816), hat How auch den Gyrolith, wiewohl erfolglos, auf denselben Bestandtheil geprüft. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXI, 344. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXX, 241. — (6) 8,99 für den Fall berechnet, dafs nur TaO_2 und kein ZrO_2 vorhanden sei, 9,46 für den umgekehrten Fall. Beide Säuren waren bei ihrer Prüfung nicht entschieden characterisirt.

bis 9,46, oder nahezu = 2 : 4 : 1 : 4, entsprechend der Formel : $3(4\,RO, SiO_3) + (R_2O_3, SiO_3) + 6\,HO$ (1).

Das Mineral hat ein spec. Gew. von 4,26 (bei 17,5° C.) und ist durch Salzsäure unter Chlorentwickelung aufschliefsbar.

Stilbit. Kenngott (2) hält nach mikroscopischen Betrachtungen das rothe Pigment des Stilbits aus dem Fassathale für Nadeleisenstein.

Natrolith. Brush (3) analysirte einen früher für Thomsonit gehaltenen Natrolith aus einem beim Tunnelbau bei Bergen-Hill, New-Yersey, aufgeschlossenen Grünstein. Er fand :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
47,31	26,77	0,41	15,44	0,35	9,84	100,12.

Chabasit. G. Schröder (4) hat Chabasit von Oberstein wie auch solchen von Island mit dem Bunsen'schen Spectralapparat auf Baryt und Strontian geprüft. Der isländische zeigte keine Reaction dieser Erden, dagegen der von Oberstein. Bei der Analyse des letzteren erhielt Schröder :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	BaO	SrO	KO	NaO	MgO	HO	Summe
50,19	17,45	7,13	0,48	0,32	0,62	2,12	Spur	22,09	100,40.

Prehnit. Prehnit aus Tyrol ergab bei P. Kützing's (5) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	HO	Summe
44,42	24,09	26,41	0,92	4,26	100,10.

Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 2 : 3 : 6 : 1.

Pinit. Nessler (6) untersuchte den von F. Sandberger beschriebenen und von diesem in einem älteren Porphyr des Kappeler Thales (am Vorberg des Buckkopfs zwischen den Lammhöfen und dem Furschenbacher Rathhause) im nördlichen Schwarzwalde gefundenen schwärzlichgrünen

(1) Für Kieselsäure = SiO_2 ist die Formel : $3\,(4\,RO, SiO_2) + (R_2O_3, 3\,SiO_2) + 6(HO)$ in der Abhandlung angegeben. — (2) Jahrb. Min. 1861, 581 aus Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. zu Zürich IV, 397. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXI, 365. — (4) Jahrb. Min. 1860, 795. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 267. — (6) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 59.

Pinit von der Form $\infty P . \infty \breve{P} n . \infty \bar{P} \infty . 0 P$, und fand darin :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	KO	NaO	CaO	MgO	HO	Summe
61,90	18,05	6,80	4,47	0,91	1,51	0,57	5,79	100,00.

Oosit. Derselbe (1) fand den weißen, oft noch von einer rothen Eisenthonrinde umgebenen, in Formen eines Minerals von derselben Combination als der vorige auftretenden Oosit aus dem Pinitporphyr (vgl. geol. Jahresber., Porphyre Badens) von Gunzenbach und den Selighöfen folgendermaßen zusammengesetzt :

SiO_3	Al_2O_3	FeO *)	MgO	KO	NaO	HO a) **)	b)	Summe
58,69	22,89	4,09	0,22	4,94	1,14	5,11	3,19	100,27.

*) = 4,54 Fe_2O_3. — **) a) bei Glühhitze ; b) bei 110° C. entweichend.

Pinitoïd. F. Sandberger beschreibt einen grobporphyrartigen Granit von Sasbachwalden im nördlichen Schwarzwald, welcher ein dichtes, auf dem Bruche feinsplitteriges Zersetzungsproduct des *Oligoklases* von der Härte 2,5 einschließt. Dieses enthält nach der Analyse von Seidel (2):

SiO_3	Al_2O_3, Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	Summe
50,426	28,889	3,479	5,121	3,677	5,843	97,435.

Sandberger bemerkt, daſs dieses Mineral bis auf einen etwas gröſseren Magnesiagehalt sehr genau mit dem Pinitoïd (3) übereinstimmt.

Ein den Pinitoïden nahe stehendes Mineral, welches in dem Phyllit von Petit-Coeur in der Tarentaise, Savoyen, die Substanz von Pflanzenabdrücken bildet, ist nach A. Terreil (4) folgendermaſsen zusammengesetzt :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO, MgO	KO *)	PO_5	HO	Summe
50,00	36,45	0,37	0,45	5,01	Spur	7,96	100,24.

*) Mit Spuren von NaO.

Hiernach hat diese Substanz dieselbe Zusammensetzung als der Schiefer (5), in welchem sie vorkommt. Terreil

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Groſsherzogthums Baden, 11. Heft, 32. — (2) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Groſsherzogthums Baden, 11. Heft, 55. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 793. — (4) Compt. rend. LIII, 120. — (5) Vgl. den Ber. über chem. Geologie bei Phyllit (*B*).

betrachtet sie als eine Verbindung von Orthoklassubstanz mit einem wasserhaltigen Thonerdesilicat, demzufolge Er für sie die Formel ($KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3SiO_3$) + 4($Al_2O_3, SiO_3$) + 6(HO) aufstellt.

Margarit.

J. Oellacher (1) analysirte einen graulichweißen, in dünnen Blättchen halbdurchsichtigen, übrigens stark perlmutterglänzenden, elastisch-biegsamen Margarit aus dem Pfitschthale nächst Sterzing in Tyrol mit folgenden Resultaten :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	BaO	CaO	NaO	SrO	FeO	MnO	CuO	HO	Summe
42,59	30,18	0,91	4,85	7,61	4,65	1,03	1,42	0,09	1,74	0,12	0,31	4,43	99,93.

Saponit. (Cimolit.)

Landerer (2) theilt die Analysen des im Handel vorkommenden weißgrauen, im Bruche erdigen und schiefrige Sructur besitzenden Saponits von den griechischen Inseln Kimolos und Mylos mit. Der Saponit läßt sich schneiden, hängt wenig an der Zunge und braust nicht mit Säuren; er schwillt im Wasser seifenartig auf und nimmt Fette gut an. *A* ältere, *B* neuere Analyse.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	HO	Summe
A	63,00	23,00	1,25	—	12,0	99,25
B	54,0	26,5	1,5	5,5 *)	12,0	99,5.

*) Als KCl, wegen der Nähe einer Halytherme, im Mineral enthalten.

Vermiculit.

W. W. Jefferis (3) fand in der Nähe von Westchester (Pennsylvania) ein vermiculitartiges Mineral, welches in einem über zwei Fuß mächtigen Gange im Serpentinfels auftritt und bei der Gestalt großer sechsseitiger Prismen und bei glimmerartiger Textur optisch-zweiaxig ist. Die Lamellen des Minerals sind weniger biegsam als

(1) Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forschungen im Jahre 1860, 49. Kenngott bemerkt dazu, daß in den scheinbar reinsten Partien des zur Analyse verwendeten Materials immer noch grüne Blättchen von Magnesiaglimmer eingelagert gewesen seien; Jahrb. Min. 1862, 351. — In Beziehung auf denselben Margarit von Sterzing theilt Brush (Sill. Am. J. [2] XXXIV, 216) mit, daß eine Probe davon nach O. D. Allen's Prüfung keinen Baryt, wohl aber Spuren von Strontian habe wahrnehmen lassen. — (2) Arch. Pharm. [2] 1861, 173. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXI, 369.

bei Chlorit, fast brüchig; Farbe bräunlichgelb, bei durchfallendem Licht hellgelb. Spec. Gewicht = 2,3, Härte zwischen der des Gypses und Steinsalzes. Im Kolben erhitzt, giebt es alkalisch reagirendes Wasser aus und blättert sich, oft unter Zersprengung des Kolbens, auf, in dem es sein Volumen um das fünfzig- und mehrfache vergröfsert. Es ist zwischen der Zange vor dem Löthrohr zu einer dunkelgrauen Masse schmelzbar. Salzsäure zersetzt es. Das über Schwefelsäure getrocknete Mineral wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen. Eine mit Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre zersetzte Probe diente zur Bestimmung des Eisenoxydulgehalts mittelst übermangansauren Kali's. Es enthielt :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe.
37,10	17,57	10,54	1,26	0,56	19,65	0,43	Spur	13,76	100,87,

entsprechend der Formel (1) $3 (3 RO, SiO_3) + 4 (RO_3, SiO_3) + 12 HO$, welche das Mineral dem Chlorit nahe stellt.

Kämmererit. Barbot de Marny (2) beschrieb Kämmererit und dessen Vorkommen im Bergreviere Ufallisk am westlichen Abhange des Ural.

Pyrosklerit. Bläulich-grünen, wachsglänzenden und durchscheinenden, braune und dunkelgrüne Dendriten enthaltenden Pyrosklerit von Connemara analysirte Th. H. Rowney (3). Das Mineralpulver wurde von concentrirten Säuren ohne Gallertbildung zersetzt; es enthielt :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	HO	Summe	spec. Gew.
34,71	17,18	36,56	11,49	99,94	2,604.

Chloritoïd. Ein dem Phyllit Thompson's ähnliches, im feinkörnigen und gefältelten paläozoischen Glimmerschiefer der Notre-Dame-Berge in Canada in Gestalt lamellärer oder sphäroi-

(1) Uebrigens wird bemerkt, daſs diese Formel unsicher sei wegen zahlreicher fremdartiger Einschlüsse und weil der Eisenoxydulgehalt des Minerals wahrscheinlich durch Verwitterung theilweise höher oxydirt worden sei. — (2) Bull. soc. imp. des natural. de Moscou 1860, 200; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 557; auch XVIII, 358; Jahrb. Min. 1861, 699. — (3) Rep. Br. Assoc. 1860, Notices and Abstracts 71.

discher Massen oder auch als Pigment im Gesteine vorkommendes Mineral von einer vollkommenen und zwei weniger deutlichen Spaltungsrichtungen, von Härte = 6 und spec. Gewicht = 3,513, von dunkel grünlich-grauer bis schwarzer Farbe, auf den deutlichsten Spaltungsflächen von Glas-, auf dem körnigen Bruch von schwachem Wachsglanz, hatte nach T. S. Hunt (1) in einer Varietät von Leeds folgende Zusammensetzung (2):

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	HO	Summe
26,80	37,10	25,92	0,93	3,66	6,10	100,01.

Hunt hält es demnach für Chloritoïd.

Biharit.

Ueber den sogenannten Agalmatolith, welcher früher massenhaft in den Contactzonen der Erzlagerstätten von Rézbánya vorkam, jedoch von ihm abweichend zusammengesetzt ist, hat Peters (3) Mittheilungen gemacht. Das Mineral ist derb, mikrokrystallinisch, im Grofsen schalig, in einzelnen faustgrofsen Partien krummschalig-blätterig zusammengesetzt, von Rutschflächen durchsetzt oder im angrenzenden Kalkstein verflöfst und aderförmig ausgeschieden. Seine Masse ist spröd, etwas fettig anzufühlen, hängt wenig an der Zunge, auf dem muscheligen Bruche uneben bis splitterig. Die Härte = 2,5. Die Farben sind bräunlich, bis trüb weingelb und lauchgrün. Dünne Splitter der Substanz sind durchsichtig, gröfsere durchscheinend, der Glanz fettig, bei schaligen Varietäten perlmutterglänzend. Im polarisirten Lichte zeigt sie sich doppeltbrechend. Mit Seide gerieben wird sie positiv electrisch. Eine gelbe Varietät hatte das spec. Gewicht 2,737. Das Mineral giebt vor dem Löthrohr Wasser aus, brennt sich weifs, ist nur an sehr dünnen Kanten schmelzbar, und wird, mit Kobaltsolution geglüht, anfangs rosenroth, nachher violett. In concentrirter Salz- oder Schwefelsäure gekocht gelatinirt

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 442. — (2) Aus Report of Geol. Survey of Canada 1858, 194. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 132; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 85; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 351.

es nicht, und die sauren Lösungen enthalten nur den als Carbonat beigemengt gewesenen Kalk. Es wurde von M. Soltész analysirt. *A* eine scheinbar homogene Varietät von weingelber bis ölgrüner Farbe; Gesammtzusammensetzung. *B* dasselbe nach Abzug von kohlensaurem Kalk; dieser aus dem Kohlensäuregehalt berechnet.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
A	39,796	12,813	Spur	27,489	6,683	4,631	Spur	4,237	2,051	97,718
B	41,735	13,475	Spur	28,916	4,267	4,864	Spur	4,461	—	97,718.

Peters nennt dieses Mineral nach dem Gebirge, in welchem es vorkommt, „Biharit", und stellt es in die Nähe der aus feldspathartigen Mineralien (besonders aus Cordierit) entstandenen magnesiareichen Pinitoïde, welche intermediäre Verbindungen zwischen jenen und dem Glimmer bilden. Fertig gebildeter Glimmer war in dem Biharit unter dem Mikroscope zu erkennen.

Unbestimmbares Mineral.

Im Melaphyr des Rabensteines bei Ilfeld am Harz kommt ein undurchsichtiges, dunkellauchgrünes, schwach perlmutterglänzendes Mineral von hellgrünem Strich und einer Härte = 3,5 vor, welches anscheinend aus einer regellosen Anhäufung von Schillerspathpartien besteht, aber die Spaltbarkeit nach Einer Richtung nicht so deutlich als dieser hervortreten läfst, auch beim Zerdrücken nicht zu Blättchen, sondern zu rundlichen Körnern zerfällt. Beim Behandeln mit Salzsäure braust es, während es sich unter Abscheidung von weifser flockiger Kieselsäure vollständig auflöst. Dieses von A. Streng (1) aufgefundene und untersuchte Mineral (vgl. auch den chemisch-geologischen Bericht über Melaphyrgesteine des Harzes) schmilzt vor dem Löthrohre ziemlich leicht zu einem schwarzen magnetischen Glase. Beim Erhitzen in der Glasröhre giebt es Wasser aus und nimmt dabei eine braunschwarze Farbe und Metallglanz an. In Folge einer zu geringen

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIII, 77.

Menge Materials mufste die Eisenoxydul- und Wasserbestimmung unterbleiben. Bei Streng's Analyse wurde erhalten :

SiO_3	Al_2O_3	FeO *)	CaO	MgO	CO_2	Summe
35,14	4,17	17,60	10,88	10,07	12,45	90,31.

*) Der gesammte Eisengehalt der Analyse wurde als Oxydul berechnet.

Die Analyse ergiebt einen bedeutenden Gehalt an Carbonaten, während der Verlust auf einen grofsen Wassergehalt schliefsen läfst. Zieht man von dem Sauerstoffgehalt der einatomigen Basen (11,025) die Hälfte des Sauerstoffs der Kohlensäure ($\frac{9,054}{2} = 4,527$), mit der ein Theil dieser Basen verbunden war, ab, so bleibt die Sauerstoffmenge 6,498 derjenigen Basen, die mit Kieselsäure verbunden waren, übrig. Diese Zahl verhält sich zum Sauerstoffgehalt der ($SiO_3 + Al_2O_3$) = 20,194 wie 1 : 3. Rechnet man die Thonerde zu den Basen, so verhält sich der Sauerstoffgehalt dieser zu dem der Kieselsäure wie 1 : 2. Beide Verhältnisse stimmen mit demjenigen des bei der Vergleichung dieses Minerals in Frage kommenden Schillerspaths nicht überein. Streng hält es für möglich, dafs das analysirte Gemenge von Carbonaten und Silicaten ein Umwandlungsproduct des Augits sei, welcher unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäure Kieselsäure ausschied und die Basen zum Theil als Carbonate zurückliefs.

Aphrosiderit-artiges Mineral.

Ein aphrosideritartiges Mineral aus Gängen im Gneus von Wermland bei Guistberg (Kirchspiel Oestmark) enthält nach Igelström's (1) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
25,00	20,60	32,00	14,50	7,60	99,5,

entsprechend der Formel : $3\,[4\,(MgO, FeO), SiO_3] + 3\,Al_2O_3, SiO_3 + 6\,HO$. Es bestand aus mikroscopischen, olivengrünen, perlglänzenden Blättchen. Salzsäure zersetzte es vollkommen.

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 480 aus Oefvers. af Ak. Förhandl. 1860, 453.

Pennin.

Pennin von Rymphischwäng am Findelengletscher, welcher unter der Loupe keine eingewachsenen krystallinischen Fasern wahrnehmen liefs, wurde von J. Piccard (1) analysirt. Er enthielt:

SiO_3	Al_2O_3	MgO	FeO	HO *)	Summe
33,54	13,39	33,56	6,62	12,88	99,49,

*) Direct bestimmt.

entsprechend der Formel : $3 (RO, SiO_3) + [4 (RO, HO) + Al_2O_3, HO]$. Chrom, Kalkerde und Alkalien konnten nicht darin aufgefunden werden. Alles Eisen war als Oxydul vorhanden.

Silicate mit anderen Salzen. Turmalin.

Ueber Verwachsungen von Turmalinkrystallen, deren Pole sich in umgekehrter Lage befinden (2), und deren optische Axenebenen (je zweier Individuen) sich rechtwinkelig schneiden, sowie über die durch dieses Verwachsungsgesetz bei Turmalinen erzeugte innere Structur hat Jenzsch (3) Untersuchungen angestellt. Auf Grund einer Mittheilung Breithaupt's, der zufolge der Winkel des Turmalinprisma's genau 120° ist, entscheidet sich auch Jenzsch bezüglich dieses für die Annahme des hexagonalen Systems (4), und meint, dafs die optische Zweiaxigkeit des Turmalins mit dem ungleichartigen Auftreten der Flächen desselben Rhomboëders (Di- und Triploëdrie Breithaupt's) an ihm zusammenhängen möge.

Datolith.

Hessenberg (5) beschreibt Datolithkrystalle von Bergenhill in New-Jersey, an denen er eine neue Fläche: $+ \frac{2}{3} P \infty$ (bezogen auf die Naumann'sche Grundform)

(1) Kenngott's Uebersicht d. Resultate min. Forsch. im Jahre 1860, 100; Jahrb. Min. 1862, 350; vgl. auch die Analyse des Pennins von demselben Orte von V. Merz, Jahresber. f. 1859, 800. Piccard's Resultate wurden nach Bunsen's Methode für Silicatanalysen erhalten. — (2) Dieses Lagenverhältnifs bezeichnet Jenzsch als Polostrophie. — (3) Jahrb. d. kgl. Acad. gemeinnütziger Wissensch. zu Erfurt 1861, 2. Heft, 1. — (4) Jenzsch warf früher (vgl. Jahresber. f. 1859, 801) die Frage auf: ob der Turmalin nicht vielleicht dem mono- oder triklinometrischen Systeme angehöre? — (5) Abhandl. d. Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 28.

nachwies. An die Betrachtungen über den Habitus dieser Krystalle knüpft er Erörterungen über die pseudomorphische Natur des Haytorits (1).

Sphen.

Derselbe (2) hat auch zu den bisher bekannt gewesenen Flächen am Sphen noch die neuen : + (2 P 2), + (8 P 8) und + (4/5 P 4) hinzugefügt, welche Er an Krystallen vom Wildkreuzhoch beobachtete. Er macht gleichzeitig darauf aufmerksam, dafs alle bis jetzt am Sphen bekannten Flächen in Beziehung auf die Bezeichnung ihrer Lage sehr einfache Ausdrücke gewinnen, wenn man die in einer Zone liegenden Flächen + P ∞, + (2 P 2), + (4 P 4), + (8 P 8), (∞ P ∞) der bisherigen Grundform als der Hauptaxe einer neuen parallele Prismenflächen betrachtet, für welche alsdann (P ∞) = − P und − (2 P 2) = + P wird.

Mittheilungen über die Formen des Sphens, welche sich in den trachytischen Auswürflingen des Laacher Sees befinden, hat G. vom Rath (3) gemacht.

Cancrinit. (Stroganowit.) (Davyn.)

In dem Cancrinit von Ditro in Siebenbürgen, welcher sich durch vollkommene Theilbarkeit nach den Flächen eines hexagonalen Prismas auszeichnet, eine Härte = 5,0-5,5 und ein spec. Gew. = 2,424 hat, fand G. Tschermak (4) :

CO_2	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
5,2	37,2	30,3	5,1	17,4	4,0	99,2.

Verglichen mit den Analysen anderer Cancrinite, so des gelben von Litchfield (Whitney) *A*, des grünen ebendaher *B*, des Cancrinits aus Tunkinsk (Pusirewsky) *C*, desselben vom Ilmengebirge *D*, zeigt der von Ditro *E*, ein im Allgemeinen ähnliches Aequivalentverhältnifs, nämlich

(1) Vgl. bei Pseudomorphosen in diesem Jahresber. — (2) Abhandl. der Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 17. — (3) Abhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl u. Westphalens 18. Jahrg., 2. Hälfte, 111; Jahrb. Min. 1862, 89; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 352. — (4) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 134; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 94; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 110; Jahrb. Min. 1862, 727.

	$CO_2 + SiO_3$	:	Al_2O_3	:	CaO, NaO, HO	
A	5	:	1,8	:	3,7	= 11 : 4 : 8,2
B	5	:	1,8	:	4,1	= 11 : 4 : 9,0
C	5	:	1,8	:	4,2	= 11 : 4 : 9,1
D	5	:	2,0	:	4,2	
E	5	:	2,0	:	4,0.	

Nach Abzug des Carbonats und des Wassergehalts zeigt sich eine gröfsere Uebereinstimmung der Aequivalentverhältnisse von SiO_3, Al_2O_3 und RO, nämlich :

A	9	:	3,9	:	3,9
B	9	:	4,1	:	4,3
C	9	:	3,9	:	4,2
D	9	:	4,3	:	4,0
E	9	:	4,3	:	3,8.

Daraus gewinnt die Ansicht an Begründung, dafs, da dieses Verhältnifs dem des Nephelins sehr nahe kommt und dieser dem Cancrinit und Davyn physikalisch ebenfalls sehr nahe steht, der Cancrinit ursprünglich ein Nephelin sei, der später seine Zusammensetzung geändert hat. Auch der Stroganowit (1) von der Slüdianka würde, da sein Aequivalentverhältnifs nach Abzug der Carbonate = 9 : 3,6 : 4,1 gefunden wird und nahezu mit dem des Cancrinits übereinstimmt, nicht, wie Hermann meint, als ein kalkreicher Cancrinit, sondern vielmehr als ein Umwandlungsproduct (2) des *Nephelins* zu betrachten sein.

Hauyn. (Lasurstein.)

Haidinger (3) theilt mit, dafs das von F. Herbich bei Ditro in Siebenbürgen in einem grob- bis kleinkörnigen Gemenge (4) von Orthoklas, Cancrinit, Eläolith, Oligoklas, wenig Amphibol, Glimmer, Magneteisen und gelblich-braunem Sphen aufgefundene, früher schon in nicht genügender Quantität von C. v. Hauer (5) untersuchte himmel- bis

(1) Ueber die Identität desselben mit Scapolith vgl. Jahresber. f. 1858, 782. — (2) Ueber die gegentheilige Meinung Rammelsberg's vgl. Jahresber. f. 1860, 777. — (3) Sitzungsber. d. k. k. geol. Reichsanstalt XII, 64. — (4) Vgl. Breithaupt's Mittheilungen über diese Mineral-Combination in diesem Jahresber. unter Chem. Geol. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 776.

lasurblaue, stark durchscheinende hauynartige Mineral (1) von Neuem mit folgenden Resultaten analysirt worden sei:

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	Cl	Fe_2O_3, SO_3	HO	Summe
40,68	31,68	0,40	21,00	6,00	Spur	0,61	100,32.

Es ist nach ∞ O spaltbar. Härte = 5,5. Spec. Gew. = 2,318-2,325.

Pyrosmalith. J. Lang (2) hat Pyrosmalith von den Gruben bei Philipstedt in Wermland, Nordmarken, analysirt. Es wurden, da das Mineral mit Magneteisenstein und Schwefelkies verwachsen ist, die reinsten Stücke desselben zur Analyse ausgesucht, gepulvert und geschlämmt. Spec. Gew. bei 14-15° C. = 3,174-3,168; Härte = 4,5. Das Mineral enthielt:

	SiO_3	FeO *)	MnO	Al_2O_3	CaO	Cl	HO
a)	35,59	30,97	21,25	0,24	0,67	3,72	—
b)	35,19	31,29	20,77	—	0,81	3,86	—
c)	35,51	30,43	—	—	—	—	—
d)	—	30,21	—	—	—	—	—
e)	—	—	—	—	—	—	7,65
f)	—	—	—	—	—	—	7,84.

*) Durch Titriren mit übermangansaurem Kali gefunden.

Da der Eisenoxydgehalt nach der Titrirung nur 0,79 pC. betrug, und nicht hinreicht, um das Chlor zu sättigen, auch als unwesentlicher, durch nachträgliche Oxydation entstandener oder durch Fehler beim Titriren hervorgetretener Bestandtheil aufzufassen ist, so nimmt Lang an, daſs das Chlor als Eisenchlorür im Pyrosmalith enthalten sei, für welchen er alsdann die Formel: $3\,FeCl + 4\,[(3\,RO, 2\,SiO_3) + 2\,(3\,RO, 2\,SiO_3) + 6\,HO]$ aufstellt.

Topas. Nach Mittheilungen von G. Ulrich (3) hat man im Arena-Goldfelde Australiens einen groſsen Krystall blauen Topases gefunden.

(1) Breithaupt hielt es für Sodalith vgl. diesen Jahresber. unter Chem. Geol. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 424 aus Kemisk-analyt. Undersökning af Pyrosmalith. Årsskrift utg. af kongl. Vetenskaps Societeten. Upsala 1861; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 848; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 186. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 424.

Kokscharow (1) macht auf die Thatsache aufmerksam, dafs die Topaskrystalle aus den Bergen des Flusses Urulga (Transbaikalien) und andere russische Topase, längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt, ihre dunkel weingelbe Farbe verlieren.

Einer Abhandlung von H. Sainte-Claire Deville(2) über die Bildungsweise des Topases und Zirkons entnehmen wir die von Jenem ausgeführten Analysen des Topases, *A* von Sachsen, *B* von Brasilien.

	SiO_2	Al_2O_3	Si	Fl	Summe
A	22,3	54,3	6,5	17,3	100,4
B	25,1	53,8	5,8	15,7	100,4.

Titanate. Tantalate. Niobate. Wolframiate. Chromate. Vanadate. Perowskit.

Ein bisher mit dem Namen rother Zirkon von Pfitsch belegtes Mineral, welches auch am Wildkreuzjoch mit wasserhellem Zirkon, fleischfarbenem Sphen, Ripidolith und Diopsid vorkommt, hält Hessenberg (3) für Perowskit. Es besitzt bei Durchscheinheit, lebhaftem Glanz und hyacinthrother Farbe eine hexaëdrische Spaltbarkeit, unebenen bis kleinmuscheligen Bruch und eine zwischen Apatit und Orthoklas liegende Härte. An den Krystallen fand Hessenberg aufser den Flächen $\infty O \infty$, $3 O 3$, $^3/_2 O \infty$ und O noch das bisher zweifelhaft (4) gewesene Hexakisoctaëder $2 O \, ^4/_3$ und das noch unbekannt gewesene $^9/_2 O \, ^9/_4$.

Columbit.

Schrauf (5) hat eine Monographie des Columbits aller bis jetzt bekannten Fundorte bearbeitet und darin auch neue Data bezüglich der Dichte und des krystallographischen Characters dieses Minerals geliefert. Die be-

(1) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 569. — (2) Compt. rend. LII, 782; vgl. diesen Jahresber. S. 2. — (3) Abhandl. der Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 20; Jahrb. Min. 1862, 196. — (4) Vgl. die Bemerkung Naumann's (Lehrb. der reinen und angewandten Krystallogr. 1829, I, 153) dafs das von Phillips am Kobaltkies beobachtete Hexakisoctaëder $^{15}/_7 O \, ^{15}/_{11}$ möglicherweise $2 O \, ^4/_3$ sei. — (5) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 445; Jahrb. Min. 1862, 234.

deutenden Schwankungen im specifischen Gewichte des Columbits, welche theils von dem variabeln Gehalt an Metallsäuren, theils durch die gegenseitige Vertretung von Eisen und Mangan oder durch einen eigenthümlichen Zustand des Ausgelaugtseins bewirkt werden, fand auch Schrauf bestätigt. Für die Dichte der Columbite von den hauptsächlichsten Fundorten fand er : 1) von Grönland = 5,395, 2) von Middletown in Connecticut = 5,645 a und 5,590 b, 3) von Haddam = 5,967, 4) von Bodenmais = 6,115. Hinsichtlich der Wahl einer Grundform für die Krystalle des Columbits ist Schrauf insofern von den früheren Autoren abgewichen, inwiefern er die von Dana als 1$\breve{3}$ (= 3 $\breve{P}$ 3) bezeichneten Flächen als der Grundpyramide P zugehörend ansieht, welcher nach Schrauf's Bestimmung ein Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,40744 : 1 : 0,33467 zukommt, und auf welche Er alle bis jetzt beobachteten Flächen sammt den vier an grönländischen Vorkommnissen von Ihm aufgefundenen neuen, nämlich : 6 $\breve{P}$ 6, $\breve{P}$ 3, 2 $\breve{P}$ 6 und 4 $\bar{P}$ 4 bezieht. Zur Vergleichung der gemessenen und berechneten Neigungswinkel der Flächen zu einander und zu den von Dana und Descloizeaux gemessenen, welche alle mit einander gut übereinstimmen, ist eine ausführliche Tabelle der Abhandlung beigefügt. Betreffs dieser, sowie der vier verschiedenen, für verschiedene Fundorte bezeichnenden Ausbildungsformen der Columbitindividuen, mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. — Um den Einflufs des Lichtes auf die Substanz des Columbits zu prüfen, wurde mit Zuhülfenahme des Brewster'schen Gesetzes bei ziemlich vollständiger Polarisation der Hauptincidenzwinkel = 74°30′ gefunden, woraus sich ein mittlerer Brechungsexponent = 3,6 ableiten läfst.

Dianit.

Bezüglich der von H. Sainte-Claire Deville und Damour bestrittenen Existenz der Diansäure und des Dianits vgl. S. 212, auch Jahresb. für 1860, S. 150 u. 781.

Wolfram. H. Sainte-Claire Deville (1) fand im Wolfram von Saint-Léonard sehr geringe Mengen von Tantalsäure.

Scheelit. Ueber das Vorkommen durchsichtiger Scheelitkrystalle von Traversella und gewisse Winkeldifferenzen an den Polkanten derselben macht Breithaupt (2) Mittheilungen.

Rothbleierz. Ueber das Vorkommen der von Dauber (3) gemessenen Krystalle des Rothbleierzes von Labo auf der Insel Luzon giebt Haidinger (4) Nachrichten.

Rhombischer Vanadit. Dechenit. Aräoxen. Zippe (5) hat Mitheilungen über ein im Adolphstollen des Zauchenbleibergbaues am Obir bei Kappel in Kärnthen vorkommendes Mineral gemacht, welches mit dem Dechenit (6) und Aräoxen in seinem chemischen Verhalten nahe übereinstimmt, und welches nach den krystallographischen Untersuchungen von Grailich und A. Weifs dem rhombischen Systeme angehört. Zippe nennt dieses Mineral *rhombischen Vanadit*. Die kleinen Krystalle desselben haben die Gestalt einer rhombischen Pyramide, deren Kantenwinkel im Mittel je zweier Messungen 125°42′, 113°30′ und 90°48′ betragen. Die Flächen sind zwar glatt und glänzend, aber nicht vollkommen eben. In Folge dessen schwanken die Messungen des letzteren Kantenwinkels zwischen 90°8′ und 91°30′, während die Rechnung für ihn aus den beiden ersteren Winkeln 91°1′ ergiebt. Mit Zugrundelegung dieses Winkels und der beiden ersteren läfst sich das Axenverhältnifs der Pyramide, wenn man als Hauptaxe c (= 1) die kürzeste Dimension, b als makro- und a als brachydiagonale Nebenaxe annimmt, a : b : c = 1,2782 : 1,5358 : 1 berechnen. Die Farbe des Minerals ist nelkenbraun, der Strich orangegelb ins Ochergelbe. Die Krystalle sind lebhaft glänzend, zwischen Fett- und Demant-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXI, 344. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 152. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 783. — (4) Wien. Acad. Ber. XLII. 2. Abth., 742. — (5) Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abth.), 197; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 110; Jahrb. Min. 1862, 728. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1856, 685; Chem. Centr. 1862, 106.

glanz, mit röthlichbrauner Farbe durchscheinend und in lebhafter Beleuchtung fluorescirend. Der Bruch ist uneben; Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden. Gepulvert löst sich das Mineral in Salpetersäure farblos auf. Vor dem Löthrohr schmilzt es in der Oxydationsflamme auf Kohle leicht zu einem braunen Kügelchen, welches sich bei fortgesetztem Blasen in der Reductionsflamme unter Blasenwerfen zu einer schwarzen Schlacke umändert, in der Bleikörnchen sichtbar hervortreten. Die Kohle beschlägt dabei lebhaft grünlichgelb, welche Farbe nach dem Erkalten verschwindet und nach dem Erhitzen wieder hervortritt. Mit Borax auf Platindraht giebt es eine dunkel gelblichrothe, nach dem Erkalten dunkel olivengrüne Perle. Es ist spröde; seine Härte = 3,0 bis 3,5 und sein spec. Gew. nach G. Tschermak = 5,83.

G. Tschermak (1) hat auch eine chemische Untersuchung des rhombischen Vanadits vorgenommen, welcher zufolge dieser besteht aus 54,7 pC. Bleioxyd und 45,3 pC. Vanadinsäure und Spuren von Zink, und identisch mit dem Dechenit und Eusynchit ist (gefunden wurde 54,3 PbO und 45,7 VO_3).

Sulfate. Bleisulfat.

F. Field (2) analysirte ein schwarz gefärbtes, erdiges Bleisulfat von einer Grube wenige Meilen nordwestlich von Coquimbo. Es kam in großen Massen vor, in deren Innerem ein Kern feinkörnigen silberhaltigen Bleiglanzes

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 157. Tschermak bestimmte die Quantitäten von Bleioxyd und Vanadinsäure auf Grund des Verhaltens ihrer Verbindung zu saurem schwefels. Kali: beim Schmelzen gegen 1 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. Schwefelsäure verdampfen zu lassen. $PbO, n(VO_3) + (KO, SO_3 + HO, SO_3) = PbO, SO_3 + KO, n(VO_3) + HO, SO_3$. Ist p das Gewicht der angewendeten Substanz, d das Gewicht der verdampften Schwefelsäure, sind ferner die Aequivalentzahlen für Bleioxyd, Vanadinsäure und Schwefelsäure beziehentlich b, v und s, so ist $\frac{b + nv}{p} = \frac{d}{s}$, der Coëfficient n also $= \frac{dp - bs}{sv}$. Es wurde n = 0,94 für 1 gefunden, demzufolge die Verbindung PbO, VO_3 ist. —
(2) Chem. Soc. Qu. J. XIV. 156.

enthalten war, zeigte keinen Metallglanz, und wurde in der Hitze von Salzsäure zersetzt. Die grünliche Lösung setzte beim Erkalten Chlorblei ab. Spec. Gew. = 6,20. Das Mineral enthielt :

PbO, SO_3	FeO	Ag	Summe
96,74	3,16	Spur	99,90.

Schwerspath.

An sehr flächenreichen Krystallen des Schwerspaths von zum Theil bedeutenden Dimensionen, von Ober-Ostern im Odenwald, beobachtete Hessenberg (1) die für dieses Mineral neuen Formen $\infty \check{P} 8$ und $9 \check{P} 9$, bezogen auf die Naumann'sche Stellung der Grundform mit verticaler Lage der Hauptspaltungsfläche.

Linarit.

Kobell (2) erkannte ein lasurblaues, strahlig zusammengesetztes Bleierz aus den Vadainskischen Gruben im Nertschinskischen als Linarit; die Analyse davon ergab : PbO, SO_3 76,41, CuO 17,43, Wasser mit Spuren von Chlor 6,16.

Gyps.

Hessenberg (3) beobachtete an einfachen und nach dem Orthopinakoïd zusammengesetzten Zwillingskrystallen des Gypses von Girgenti die Combination : $- P, \infty P, (\infty P \infty)$ mit den für diesen neuen Flächen $+ (^5/_6 P 2)$ und $+ ^5/_9 P \infty$. Mit Zugrundelegung des von Descloizeaux (4) corrigirten Axenverhältnisses der Gypskrystalle a : b (Klinodiagonale) : c (Hauptaxe) = 1,45039 : 1 : 0,600282 und des schiefen Axenwinkels = 80°56′40″ berechnete Hessenberg die Neigungen von $+ ^5/_9 P \infty$ zur Hauptaxe = 79°53′21″, $+ (^5/_6 P 2) : + (^5/_6 P 2)$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 142°5′48″, von derselben Fläche zum orthodiagonalen Hauptschnitt = 83°10′45″.

Gyps von Osterode am Harz, eine weifse Varietät (A),

(1) Abhandl. der Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 39. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 454; Jahrb. Min. 1862, 87; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 186. — (3) Abhandl. d. Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 1. — (4) Vgl. Ann. ch. phys. [3] X, 53; auch Dufrénoy, Traité de min. 2. Aufl., II, 379.

wurde von W. Hampe (1), *B* eine rothe Varietät ebendaher von C. Blauel (2), Gyps von Harzungen bei Neustadt wurde von H. Loretz (3) (*C*) und von H. Stölting (4) (*D*) analysirt.

	SO_3	CaO	Fe_2O_3, Al_2O_3	MgO	HO	Summe
A	46,61	32,44	0,15	—	20,74	99,94
B	46,50	31,99	0,45	—	21,56	100,50
C	46,00	33,51	0,27	0,11	20,97	100,86
D	47,14	33,73	—	—	19,52	100,39.

Brochantit.

Wie Peters (5) mittheilt, fand Th. Wertheim bei einer unvollkommenen Untersuchung des Brochantits von Rézbánya 65,59 CuO und 17,54 SO_3, aufserdem kleine Mengen von PbO, SO_3, aber keinen *Zinn*gehalt, wie ihn Magnus (6) bei der Analyse dieses Minerals von demselben Fundort angiebt.

Kieserit.

Bernoulli (7) bemerkt, dafs die Zusammensetzung des von Reichardt, M. Siewert und B. Leopold analysirten Kieserits (8) bereits richtig erkannt in Rammelsberg's Handbuch der Mineralchemie (9) unter „Bittersalz" angegeben sei.

Bittersalz.

Ueber das Vorkommen von Efflorescenzen des Bittersalzes auf den schwarzen Schiefern und der Anthracitkohle der Gruben von Offenburg in Baden, sowie über die Bildung von Bittersalz in mit Schwefelkies gemengten Geröllablagerungen bei Gaya in Mähren hat sich B. Turley (10) ausgesprochen. R. Th. Simmler (11) analysirte

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 267. — (2) Daselbst. — (3) Daselbst. — (4) Daselbst. — (5) Wien. Acad. Ber. XLIV, 166. — (6) Vgl. Pogg. Ann. XIV, 141. — (7) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XII, 366; Jahrb. Min. 1861, 574; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 475. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1860, 788. — (9) S. 264. — (10) Berg- und hüttenm. Zeit. 1860, 482; Jahrb. Min. 1861, 585. Kenngott bemerkt (Uebersicht d. Resultate min. Forschungen im Jahre 1860, 15) dazu, dafs die von Turley beobachtete Ausblühung von Bittersalz aus gesammelten Markasitnieren von Gaya auf einem Mifsverständnifs beruhe, dafs solche vielmehr aus Eisenvitriol bestehen. — (11) Jahresber. d. naturf. Gesellsch. Graubündten, 6. Jahrg., 211. Durch Spectralbeobachtung liefs sich in einigen Varietäten solcher Efflorescenzen auch Na, Ka, Sr und Li erkennen.

Bittersalz-Efflorescenzen, die auf den Wänden des sogenannten Bündner Schiefers bei Chur gefunden werden. Seine Untersuchung ergab : 61,30 SO_3, 30,68 MgO, 3,07 CaO (Summe = 101,67).

Alunit. (Löwigit.)

A. Mitscherlich (1) hat den Alunit, für welchen er (da Löwig zuerst die Zusammensetzung dieses sicher ermittelt hat) (2), den Namen Löwigit in Vorschlag bringt, wie den Alaunstein einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen. Er fand für den Löwigit von Tabrze in Oberschlesien *A*, und für den von Tolfa *B*, (*a* direct gefunden, *b* nach Abzug von SiO_3, Silicaten und organischen Substanzen) folgende Zusammensetzungen :

	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KaO	NaO	HO	MgO	BaO	CaO	SiO_3	X*)	Y**)	Summe
A	34,81	34,95	0,68	9,30	0,39	17,88	0,55	0,44	0,28	0,26	—	0,47	100
B a	27,63	26,29	—	7,17	—	12,04	3,21	—	0,07	—	23,59	—	100
B b	37,86	36,01	—	9,63	—	16,50	—	—	—	—	—	—	100

*) Kieselv. Verbindungen. — **) Org. Substanz.

Der Löwigit kommt in der Natur unkrystallinisch vor, ebenso ist er künstlich nicht, wie es bei Alaunstein der Fall, krystallinisch, sondern nur als schweres Pulver zu erhalten. Bei der Temperatur des kochenden Schwefels verliert er 2,18 pC. = 1 Atom, wenig über dieser Temperatur 5,67 pC. Wasser und Schwefelsäure, während sich aus dem Rückstand schwefels. Kali und nur geringe Mengen von Thonerde mit heifsem Wasser ausziehen lassen. Deswegen ist nach Mitscherlich die rationelle Formel für den Löwigit = $KO, SO_3 + 3(Al_2O_3, SO_3) + 9\ HO$.

Alaunstein.

Derselben Abhandlung über die Untersuchung des Alaunsteines, des Löwigits und der Thonerdehydrate von Alex. Mitscherlich (3) entnehmen wir folgende Analysen des Alaunsteins, bei denen auf die Trennung der Bestandtheile besondere Sorgfalt verwandt worden ist. *A* Alaunstein von Tolfa, mit Salzsäure bei höherer Temperatur im zu-

(1) J. pr. Chem. LXXXIII, 474; Jahrb. Min. 1861, 848. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 877. — (3) J. pr. Chem. LXXXIII, 455.

geschmolzenen Glasrohr aufgeschlossen (1). *B* Derselbe von Muzsai in Ungarn, *a* unmittelbar gefunden, *α* mit Schwefelsäure und Wasser zur Kalibestimmung, *β* durch Schmelzen mit NaO, CO_2 zur SO_3 bestimmung zerlegt, *b* nach Abzug der Kieselsäure auf 100 berechnet.

	Al_2O_3	SO_3	CaO	BaO	KO	NaO	SiO_3	HO	Summe
A	36,83	38,63	0,70	0,29	8,99	1,84	—	12,72*)	100
B *a* { *α*	28,82	27,10	0,00	0,13	—	—	28,10		
B *a* { *β*	31,32	—	0,39	0,00	8,13	—	19,24		
b	39,15	36,93	0,49	0,19	10,67	—	—	12,57*)	100.

*) Aus der Differenz; eine directe Wasserbestimmung bei dem Alaunstein von Tolfa ergab : 12,675 pC.

Aus dieser Zusammensetzung und aus dem Umstande, daſs der Alaunstein seinen Wassergehalt über der Temperatur des kochenden Schwefels erst verliert, schlieſst Mitscherlich, daſs ihm die rationelle Formel : KO, SO_3 + Al_2O_3, 3 SO_3 + 2 Al_2O_3, 3 HO zukomme.

Fibroferrit.

F. Field (2) fand traubenförmigen, radialfaserigen und blaſs goldiggrünen Fibroferrit von Süd-Amerika folgendermaſsen zusammengesetzt :

SO_3	Fe_2O_3	HO	Summe
31,94	31,89	35,90	99,73.

entsprechend der Formel Fe_2O_3, 2 SO_3 + 10 HO. Das Mineral verlor wenige Wochen der Luft ausgesetzt *zwei*, dasselbe im Wasserbade bei 100° *sieben* Aequivalente Wasser. Die letzten drei Aequivalente verflüchtigten sich erst über 250°. In kaltem Wasser löst es sich theilweise (3) und ertheilt ihm schwach saure Reaction. In 43° warmem Wasser zerfällt es in eine unlösliche gelbe ocherige Substanz = 2 Fe_2O_3, SO_3 + 3 HO, ein lösliches neutrales schwefels. Eisenoxyd und freie Schwefelsäure. 3 (Fe_2O_3, 2 SO_3 = 2 Fe_2O_3, SO_3 + 2 SO_3 + Fe_2O_3, 3 SO_3. Die ocherige unlösliche Substanz findet sich natürlich oft mit Fibroferrit vergesellschaftet.

(1) Ueber diese Methode des Aufschlieſsens vgl. Jahresber. f. 1860, 641. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 156. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1854, 864.

Carbonate. Kalkspath.

Hessenberg (1) beschreibt Combinationen des Kalkspaths aus dem Maderaner-Thal in Uri, aus dem Ahrnthal in Tyrol und von Bleiberg in Kärnthen. Bei denen von letzterem Fundorte ergänzen sich die beiden Rhomboëder ± R zu einer vollständigen hexagonalen Pyramide. Combinationen von Bleiberg zeigen die Pyramidenflächen zweiter Ordnung 4/3 P 2 glänzend entwickelt. Bei Betrachtung dieser Flächen nimmt Hessenberg Gelegenheit, die in Zippe's Monographie des Kalkspaths nach Mohs'schem Ausdruck verzeichneten sieben Formen m P 2 auf Weifs'sche und Naumann'sche Bezeichnung zurückzuführen und Irrthümer in den Winkelangaben für jene Pyramiden zu berichtigen.

Ueber Juxtapositionszwillinge des Kalkspaths vom Oltschihorn in der Faulhornkette, Canton Bern, bei denen die Combination — 1/2 R mit sehr untergeordnetem ∞ R nach — 1/2 R verwachsen ist, berichtet Kenngott (2), C. F. Peters (3) über Gruppirungen und Combinationen von siebenbürgischen und ungarischen einfachen Kalkspathkrystallen und Zwillingen, sowie über s. g. zerhackten Kalkspath und über Erosionserscheinungen an Scalenoëdern R^3.

Kalkspath u. Kalkstein.

R. Th. Simmler (4) veröffentlicht die von L. Steiner und A. Held ausgeführten vergleichenden Analysen eines etwas dolomitischen Jurakalks (*A*) von Luziensteig und des in Drusenräumen darin auftretenden Kalkspaths (*B*) von der Combination — 1/2 R . ∞ R.

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	SiO_2	Summe
A	86,60	9,03	0,43	6,90	102,96
B	98,37	0,38	0,87	0,00	99,62

(1) Abhandl. d. Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 6, 9, 13. — (2) Uebersicht d. Resultate min. Forschungen im Jahre 1860, 197. — (3) Jahrb. Min. 1861, 437. — (4) Jahresber. d. naturf. Gesellsch. Graubündtens, Jahrg. VI, 217.

Bitterspath.

Im Gypsstocke von Kittelsthal bei Eisenach in Thüringen eingewachsene, ringsum ausgebildete spitze Rhomboëder von Bitterspath, von Härte 3,5-4 und spec. Gew. = 2,85, bestanden im frischen Zustande nach einer Analyse von Senft (1) aus :

CaO	MgO	KO*)	CO_2	HO	Summe
31,330	21,758	0,269	43,010	1,864	98,231

*) wahrscheinlich von zersetztem eingemengtem Glimmer herrührend.

der Formel CaO, CO_2 + MgO, CO_2 nahezu entsprechend. Unreine Krystalle derselben Art von derselben Härte, aber 2,86-3,1 spec. Gew., von grauer oder gelblichweifser Farbe, häufig im Inneren ein Aggregat von Kaliglimmerschuppen und Quarzkörnern umschliefsend, zeigten bezüglich des in Säuren löslichen Antheils wesentlich dieselbe Zusammensetzung; dagegen enthielten bis zu verschiedenen Tiefen in Zersetzung und Umwandlung begriffene Bitterspathrhomboëder mit angeätzter Oberfläche und nicht mehr deutlich spaltbarer, sondern dichter, schneidbar und bröckeliger, matter und undurchsichtiger Masse von 2,63 spec. Gew. : 18,532 bis 25,644 CaO, 14,436 bis 22,955 MgO und 37,4 bis 41,87 CO_2, woraus Senft folgert, dafs sie bei der Umwandlung CaO, CO_2 verloren hätten.

Kischtim-Parisit.

Th. Korovaeff (2) hat ein in den Goldwäschen des Flusses Borsowka im Kreise der Kischtimskischen Werke am Ural gefundenes dunkelgelbes, fett- bis glasglänzendes, in kleinen Stücken durchsichtiges, amorphes Mineral vom spec. Gew. 4,78 analysirt. Er fand als Mittel von drei Analysen :

CO_2	HO	La*)	Ce	Fl	O	Summe
17,19	2,20	36,56	27,81	6,35	9,89	100,00.

*) mit Didym.

entsprechend : 3 LaO, CO_2 + $Ce_2(O, Fl)_3$ + HO.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1861, 168; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 481. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 401; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 693; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 46.

Das Mineral, welches Korovaeff wegen seiner dem Parisit ähnlichen Zusammensetzung Kischtim-Parisit nennt, ist in Salzsäure unter Entwickelung von etwas Chlor (vom Ce_2O_3) löslich, und wird für ein Umwandlungsproduct des *Parisits* gehalten.

Borate. Nitrate. Boronatrocalcit.

Phipson (1) hat zu den zahlreichen Analysen (2) der knolligen, krystallinisch-faserigen Kalk-Natronborate eine neue geliefert. Die Substanz stammt aus Peru und enthält Verunreinigungen durch Gypsnadeln, Kochsalz und thierische Ueberreste enthaltenden Sand. Die Analyse ergab :

BO_3	CaO	NaO	HO	Cl	SO_3	SiO_3	X *)	PO_5	Al_2O_3	MgO	Summe
34,71	14,45	11,95	34,00	1,34	1,10	0,60	2,00	Spur	—	—	100,15

*) Sand.

Bei Vernachlässigung der Beimischungen des Minerals ergiebt sich für dieses die Formel: $(NaO, 2\,BO_3 + 10\,HO) + 2\,(CaO, BO_3 + 2\,HO) + 2\,HO$.

Kryptomorphit.

Mit dem Namen Kryptomorphit bezeichnet H. How (3) ein dem vorigen ähnlich zusammengesetztes Mineral, welches sich in Begleitung von Glaubersalz an der Grenzfläche zwischen Gyps und Anhydrit von Windsor in Neu-Schottland findet. Das Mineral bildet hier rundliche bis flache, erbsen- bis bohnengroſse, weiſse, durchsichtige und glanzlose Massen, welche dem unbewaffneten Auge unkrystallinisch erscheinen, sich aber nach Robb's mikroscopi-

(1) Compt. rend. LII, 407; J. pr. Chem. LXXXIII, 491; Dingl. pol. J. CLXII, 237; Chem. News IV, 182. Aus der Wässerungsstufe des Natronbiborates, wie aus dem Umstand, daſs das Mineral bei seiner Auflösung in Säuren einen mit thierischen und pflanzlichen (Diatomeen-)Resten gemengten Rückstand hinterläſst, schlieſst Phipson, daſs es sich unter dem Einfluſs von Thermalwassern, deren Temperatur + 55° C. nicht überstieg, gebildet habe. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 779; f. 1852, 852; f. 1854, 867; f. 1856, 884; f. 1857, 697; f. 1858, 786; f. 1859, 816. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXII, 9; Edinb. new phil. J. 1861, XIV, 112; Jahrb. Min. 1861, 191; Edinb. R. Soc. Proc. IV, 428. Brush vereinigt bis auf Weiteres den Kryptomorphit mit Boronatrocalcit (Sill. Am. J. [2] XXXIV, 206).

scher Prüfung bei etwa 350facher Vergröfserung zu einem Aggregat höchst dünner rhombischer Plättchen auflösen. Seine Härte ist = 1, dabei ist es zähe und geschmacklos. Es schmilzt vor dem Löthrohr zu einer klaren Perle, ist im Wasser nicht, aber in Salzsäure löslich. An der Luft verliert es 18,36 pC. Wasser.

Es enthält im lufttrockenen Zustande :

	BO_3 *)	CaO	NaO	MgO	SO_3	HO	Summe
1.	53,98	14,21	7,25	0,62	3,98	19,96	100,00
2.	—	—	—	—	—	20,78.	

*) Aus der Differenz.

Nach Abzug der Schwefelsäure und Magnesia und einer zur Bildung von Bittersalz nöthigen Wassermenge; nach Abzug ferner von einer gewissen Menge Natron, um die von der Magnesia nicht verbrauchte Schwefelsäure zu sättigen, erhält man, diese Bestandtheile als accessorische betrachtend, für das reine Mineral :

BO_3	CaO	NaO	HO	Summe
59,10	15,55	5,61	19,72	99,98,

entsprechend der Formel (NaO, 3 CaO), 9 BO_3 + 12 HO.

Szajbélyit.

Peters (1) nennt ein im feinkörnigen Kalkstein der Erzlagerstätten von Rézbánya in Sphäroïden eingesprengtes, gewöhnlich von einem dunkeln eisenreichen Saum umgebenes und in mikroscopisch kleinen Prismen krystallisirtes, übrigens chemisch noch nicht näher untersuchtes wasserhaltiges *Magnesia-Natron-Borat* nach dem ehemaligen Bergmeister Szajbélyi in Rézbánya, Szajbélyit. Bei der Auflösung des Kalksteins in verdünnten Säuren bleibt das Mineral rückständig; es schmilzt vor dem Löthrohr, nachdem es sich zerklüftet und unter starkem Leuchten sich an den Rändern aufgebläht hat, zu einer anfangs blasigen, endlich hornartigen bräunlich-grauen Masse. Es färbt die Flamme roth bis gelbroth, giebt viel Wasser beim Erhitzen aus und zieht solches nach dem Glühen wieder an.

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 143; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 85; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 351.

In Phosphorsalz löst es sich träge zu einer klaren, heiss gelblichen, kalt farblosen, in Borax nach langem Aufbrausen zu einer klaren schwach röthliehgrauen Perle, welche nach Behandlung in der Reductionsflamme farblos bleibt.

Natronsalpeter. Ueber einen von L. Krafft (1) in der Mutterlauge des peruanischen Natronsalpeters gefundenen Jodgehalt ist bereits im Jahresber. f. 1860, S. 94 berichtet.

Phosphate. Arseniate. Uranit. Pisani (2) hat die früher von Laugier (3) für den Kalkuranit von Autun gefundene Zusammensetzung, welche einen Wassergehalt von 21 statt 15 pC. angab und infolge dessen zu einer mit der des Chalkoliths (Kupferuranits) nicht analogen Zusammensetzung führt, bestätigt. Pisani giebt an, dafs wenn man den Uranit bei 70° trockne, der Wassergehalt auf 15 pC. herabsänke, dafs er aber unverändert bleibe, wenn man das Mineral selbst monatelang lufttrocken erhielte. Die chemische Verschiedenheit beider Uranite werde auch dadurch bestätigt, dafs Descloizeaux (4) die Krystallform des Uranits nicht quadratisch und isomorph mit Chalkolith, sondern rhombisch gefunden habe. Pisani fand für den Uranit von Autun (*a* direct, *b* nach Abzug des Sandes):

	PO_5	U_2O_3	CaO	HO	Sand	Summe
a	13,4	56,47	5,60	20,00	3,20	98,67
b	14,0	59,0	5,8	21,2	—	100,0.

und berechnet daraus die Formel : $(CaO, 2\,U_2O_3)\,PO_5 + 12\,HO$.

Chalkolith. Im Zusammenhange mit diesen Untersuchungen hat Pisani auch den Chalkolith von Cornwall analysirt und gefunden : *a* direct, *b* nach Abzug des Sandes:

	PO_5	U_2O_3	CuO	HO	Sand	Summe
a	14,0	59,67	8,50	15,00	0,40	97,57
b	14,4	61,5	8,6	15,5	—	100,0.

(1) Chem. News 1861, 14. — (2) Compt. rend. LII, 817; Rép. chim. pure III, 222; J. pr. Chem. LXXXV, 186; Jahrb. Min. 1862, 601. — (3) Ann. ch. phys. [2] XXIV, 239. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 667 u. f. 1858, 724.

Diese Zahlen führen zu der früheren Formel (CuO, $2 U_2O_3$)PO_5 + 8 HO.

Rösslerit. Blum (1) nennt ein in Begleitung von Pharmakolith und Kobaltblüthe im Kupferletten (einer Abänderung des Kupferschiefers) von Bieber bei Hanau vorkommendes Mineral, welches in dünnen, krystallinisch faserig bis blätterig erscheinenden Platten oder in zahn- und wurmförmigen Aggregationsformen auftritt, Rösslerit. Dieses Mineral hat scheinbar eine Spaltbarkeit nach Einer Richtung. Im frischen Zustande ist seine Härte = 2 bis 3, die Substanz ist durchscheinend bis undurchsichtig, farblos oder weifs und glasglänzend. An der Luft wird sie, wahrscheinlich durch Wasserverlust, undurchsichtig weifs, matt und von geringerer Härte. Vor dem Löthrohr schmilzt sie, unter Ausgabe von Wasser, zum weifsen Email. In Salzsäure löst sie sich leicht. Delffs fand darin :

AsO_5	MgO *)	HO **)	Summe
40,16	14,22	45,62	100,00

*) Mit Spuren von Kobaltoxydul. — **) Aus dem Verlust.

und giebt dafür die Formel : $2 MgO, AsO_5 + 15 HO$.

Apatit. Hessenberg (2) bemerkt, dafs Er an neueren Stufen vom Wildkreuzjoch, zwischen den Thälern Pfitsch und Pfunders, an der früher beschriebenen (3) Combination des Apatits bei vorwaltend prismatischer Ausbildung noch, wie auch G. v. Rath, die basische Endfläche, aufserdem noch die von Kokscharow am russischen Apatit beobachtete Form $\frac{4P^4/_3}{2}$, wiewohl nur einmal und von geringen Dimensionen auftretend entdeckt habe. Er macht ferner darauf aufmerksam, dafs die dihexagonale Pyramide $3 P\, ^3/_2$ als vollzählige Form zwar auch hier auftrete, aber dafs ihr

(1) Jahresber. d. Wetterauer Gesellsch. f. d. gesammte Naturkunde zu Hanau über die Gesellschaftsjahre von Aug. 1858 bis dahin 1860; Jahrb. Min. 1861, 384; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 99. — (2) Abhandl. d. Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 15. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 722.

Erscheinen nicht als Regel, sondern nur als Ausnahme gelten könne, weil sie bei weitem am häufigsten hemiëdrisch entweder nur rechts oder nur links, oder bei vollzähligem Auftreten ihrer Flächen auf den verschiedenen Seiten mit verschiedenen Graden der Ausbildung vorkämen.

Monazit. Unter den rothbraunen und flächenreichen Krystallen des in den Goldseifen am südlichen Ural mit Euklas (s. diesen) vorkommenden Monazits fand Kokscharow (1) Zwillinge, welche nach $\infty P \infty$, der Fläche der zweiten vollkommenen Spaltbarkeit, zusammengesetzt waren.

Triphyllin. Nach Bunsen's (2) Mittheilung ist im Triphyllin *Rubidium* und *Cäsium*, letzteres in relativ grofser Menge enthalten.

Grüneisenstein. (Dufrénit.) Pisani (3) hat einen braunen harzglänzenden Grüneisenstein von Rochefort-en-Terre (Morbihan), welcher dort auf einem schaligen Brauneisenstein in warzigen, nierenförmig zusammengesetzten Massen vorkommt, die von einer ocherigen Kruste umgeben zu sein pflegen, analysirt und gefunden :

PO_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	Summe
28,53	54,40	4,50	12,40	99,83.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel : $2[2(Fe_2O_3, Al_2O_3), PO_5] + 7HO$.

Pisani hebt hervor, dafs mittelst übermangans. Kali kein Eisenoxydul nachzuweisen gewesen, und dafs der gefundene Thonerdegehalt das Eisenoxyd theilweise vertretend anzunehmen sei.

Lazulith. Chapman (4) hat Krystalle des Lazuliths vom Gra-

(1) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 565. Die ausführliche Beschreibung dieser Krystalle wird in den Mém. d. kaiserl. Acad. d. Wissensch. zu Petersb. erscheinen; s. auch Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 349. — (2) Chem. News 1861, 163; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 714. — (3) Compt. rend. LIII, 1020; Rép. chim. pure IV, 64. — (4) Phil. Mag. [4] XXII, 81.

ves Berg (1) (Lincoln County, Georgia), die sich durch die Einfachheit ihrer Form vor den europäischen auszeichnen, untersucht. Er hält sie für rhombisch mit monoklinometrischem Habitus. Die wie eine Combination des Prisma ∞ P mit einem Augitpaar erscheinenden Gestalten sind Verzerrungen der Pyramide P. Messungen mit dem Reflexionsgoniometer (unter Anwendung feiner, auf die Flächen des Krystalls gelegter Glimmerblättchen) ergaben für die Endkante im brachydiagonalen Hauptschnitt 100°0′, für dieselbe im makrodiagonalen 97°25′ und für die Basiskante 134°12′. a : b : c (c die Hauptaxe) = 0,9741 : 1 : 1,652. Die Härte der Krystalle war 5,75; das spec. Gew. 3,108. Spaltbarkeit war nicht zu ermitteln.

Chloride. Bromide. Fluoride. Steinsalz.

Merkwürdige Verzerrungen der Combination ∞ O ∞ . ∞ O 2 am Steinsalz von Berchtesgaden beschrieb Kobell (2).

Tieftrunk (3) hat ein zu Stafsfurt in Begleitung von Stafsfurtit und von einer sehr durchsichtigen blauen Steinsalzvarietät vorkommendes farbloses und ziemlich durchsichtiges *Steinsalz* analysirt und darin einen bedeutenden Gehalt von *Chlorkalium* nachgewiesen. Die Analyse ergab:

KCl	MgCl	NaCl *)	Summe
35,02	0,23	64,75	100,00.

*) Mit Spuren von Gyps.

Bromsilber.

Einer Notiz G. Ulrich's (4) zufolge hat man im Ararat-Goldfelde Australiens Bromsilber in Begleitung von Gold im Quarz aufgefunden.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 805. Der von Chapman in der citirten Abhandlung irrthümlich angegebene Fundort für diese Lasulithkrystalle, Sinclair County, North Carolina wird in oben gegebener Form in Phil. Mag. [4] XXII, 247 von Demselben corrigirt. — (2) J. pr. Chem. LXXXIV, 420 im Ausz.; ausführlicher in Jahrb. Min. 1862, 599. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 183; auch H. Rose über dasselbe, ebendas. XIX, 474 aus Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 4. — (4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1861, 424.

Kryolith.

Kryolith von Grönland enthielt nach Schiever (1) *A* (farblose dünne durchsichtige Blättchen) und H. Sainte-Claire Deville (2) *B*

	Al	Ca	Mg	Na	Fl	Summe
A	13,90	0,11	0,07	32,56	53,36	100,00
B	12,7	—	—	31,8	55,5	100,0.

Deville fand ferner kleine Mengen von *Phosphorsäure* (3), 0,11 pC. Manganoxyd und 0,018 pC. Vanadinsäure darin.

Flufsspath. (Antozonit.)

Schönbein (4) bezeichnet die positiv-activen Sauerstoff enthaltenden Varietäten des Flufsspaths (wie die von Wölsendorf (5) und Joachimsthal) (6) seinen Ansichten über die Polarisation des Sauerstoffs gemäfs mit dem Namen Antozonit.

Organoïde. Honigstein.

Jenzsch (7) beobachtete an Krystallen des Honigsteins von Thüringen, dafs sie optisch-zweiaxig und aus Individuen mit rechtwinkelig sich kreuzender Ebene der optischen Axen zusammengesetzt seien.

Ambrit.

C. v. Hauer (8) theilt die von R. Maly ausgeführte Analyse eines in kopfgrofsen Stücken in der Braunkohlenformation von Drury und Hunua, Prov. Auckland, Neu-Seeland, vorkommenden und von Hochstetter mitgebrachten fossilen Harzes, für welches der Name Ambrit vorgeschlagen wird, mit. Es enthielt :

C	H	O*)	Asche
76,53	10,48	4	0,19,

*) berechnet.

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 133; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 186. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXI, 337. — (3) Als phosphors. Ceroxyd bestimmt. — (4) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel 1861, 175; Jahrb. Min. 1862, 487. — (5) Vgl. auch diesen Jahresber. 96. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1860, 59. — (7) Jahrb. d. kgl. Acad. gemeinnütziger Wissensch. zu Erfurt 1861, 2. Heft, 18; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 194; ausführlicher in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 353. — (8) Sitzungsber. d. k. k. geol. Reichsanstalt XII, 4; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 478.

entsprechend der Formel $C_{32}H_{26}O_4$. Der Ambrit ist amorph, muschelig brechend, halbdurchsichtig, spröde und von gelblichgrauer Farbe. Härte = 2, spec. Gew. = 1,034 (bei 15°). Er brennt, am Licht entzündet, mit gelber rufsender Flamme, entwickelt auf Platinblech erhitzt schon vor dem Schmelzen weifse Dämpfe und entzündet sich darauf. Durch Reiben wird er stark electrisch, Schwefelkohlenstoff löst ihn mit Hinterlassung einer weifsen durchscheinenden und amorphen Masse auf, Alkohol, Aether, Terpentinöl, Benzol und Chloroform selbst in der Siedehitze nicht. Mit Aetzkali geschmolzen bräunt sich das Harz und schwimmt als zähe braune Masse obenauf; mit concentrirter Salpetersäure mehrere Stunden gekocht wird es zersetzt, die Flüssigkeit wird orangeroth und scheidet nach dem Verdunsten eine gelbe klebrige Masse und wenige mikroscopische Krystalle ab. Die Asche des Ambrits enthielt Eisen, Kalk und Natron.

Fichtelit. T. E. Clark (1) hat die Krystallform des früher (2) von ihm analysirten Fichtelits von Redwitz, Utznach und Holtegaard an guten, aus Alkohol und Aether umkrystallisirten Individuen von tafelförmigem Habitus näher untersucht. Er fand, dafs diese dem monoklinometrischen System angehören und einen ausgezeichneten Hemimorphismus wahrnehmen lassen. In der Combination : 0 P, + P, — P, — P ∞, + P ∞ fehlt an der rechten Seite der Orthodiagonale das Flächenpaar — P, an der linken Seite derselben Axe das Paar + P. Es wurde gefunden die Neigung von 0 P : — P ∞ = 127°45′, 0 P + P ∞ = 106°25′, — P : — P (an der Orthodiagonale) 99°0′, + P : + P . (an derselben Axe) = 108°40′, — P ∞ : + P ∞ = 125°50′ (in der Basis).

Gagat. Th. H. Rowney (3) analysirte zwei Proben von Gagat *A*, *B* und eine von sehr reiner Steinkohle *C*, einem

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 226. — Vgl. Jahresber. f. 1857, 701. — (3) Rep. Br. Assoc. 1860, Notices and Abstracts 72.

Theile einer fossilen Pflanze (Fundorte sind nicht angegeben) mit folgenden Resultaten :

	C	H	N	S u. O	Asche	Summe	Spec. Gew.
A	78,60	6,21	1,27	11,17	2,75	100	1,2655
B	80,05	7,21	1,44	10,50	0,80	100	1,1743
C	82,70	5,42	1,77	8,57	1,54	100	1,2860.

Sie gaben

	A	*B*	*C*
Coaks	41,19	27,38	71,65
flüchtige Substanz	58,81	72,62	28,35 ,
	100,00	100,00	100,00.

Steinöl. E. B. Andrews (1) hat die Resultate seiner Untersuchungen über das Vorkommen und die geologischen Verhältnisse, unter denen das Steinöl in den nordwestlichen Districten von Pennsylvanien, den südlichen von Ohio bis in den Staat Kentucky auftritt, mitgetheilt.

Pseudomorphosen und Aehnliches. Gegen die von Delesse (2) ausgesprochene Behauptung, dafs Vieles von dem, was als Pseudomorphose ausgegeben werde, nur als Einschlufs von Mineralien in anderen Mineralien zu betrachten sei, wahrt Blum (3) die pseudomorphe Natur der von Ihm beschriebenen Vorkommnisse im Allgemeinen, speciell aber die der Pseudomorphosen von Glimmer nach Andalusit, indem Er sich auf Exemplare beruft, welche die Form des Andalusits scharf bewahrt hätten und aus einem Aggregat von Glimmerblättchen beständen, ohne dafs eine Spur von Andalusitsubstanz dazwischen bemerkbar wäre, demnach von einem Einschlufs des Glimmers in Andalusit keine Rede sein könne. Aehnlich verhalte es sich mit den Pseudomorphosen von Glimmer nach Wernerit und von demselben nach Pinit. Für Epidot in Granat- und Werneritform führt Blum Fälle gänzlicher Umwandlung dieser Mineralien in jenes an.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXII, 85. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 792. — (3) Jahrb. Min. 1861, 461; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 169.

Blum (1) gab auch eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten, in der Wetterau vorkommenden Pseudomorphosen.

A. Knop (2) beschrieb Pseudomorphosen von *gediegenem Kupfer* nach *Rothkupfererz* von der Matchless-Mine im Damaraland, S-W-Afrika. Dieselben Pseudomorphosen stellte er auch künstlich (3) mit den wesentlichen Eigenschaften der natürlichen durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf in Gyps eingebackene Krystalle des Rothkupfererzes dar. Auch über eine octaëdrische Pseudomorphose, deren Form wahrscheinlich dem Kupferkies angehört und welche im Innern aus Kupferglanz besteht, macht Knop (4) Mittheilungen.

Haytorit.

Wider die gegentheilige Behauptung Volksmann's (5) vertheidigt Hessenberg (6) auf Grund einer Vergleichung des Habitus der Haytorit- und Datolithkrystalle und auf Grund einer Zusammenstellung der Messungen von Phillips und Dufrénoy an jenen, so wie von Miller und Schröder an diesen die Ansicht, dafs der Haytorit eine Pseudomorphose von Kieselsubstanz nach Datolith sei.

Protobastit nach Augit.

A. Streng (7) hält den Protobastit (8) vom Radauberge und von der Baste am Harz für eine, durch Austausch von Kalkerde gegen Magnesia entstandene Pseudomorphose nach Augit.

Bastit (Schillerspath) nach Protobastit.

Aus der gleichen Art des Vorkommens vom Protobastit mit der des Bastits (Schillerspaths), der gleichen Art des Verwachsenseins beider mit der Grundmasse des Ge-

(1) Jahresber. d. Wetterauer Gesellsch. f. d. ges. Naturk. zu Hanau, Aug. 1858 bis Aug. 1860, 15; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 486 u. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 99. — (2) Jahrb. Min. 1861, 521, 523, 547. — (3) Jahrb. Min. 1861, 548. — (4) Jahrb. Min. 1861, 524. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1856, 841. — (6) Abhandl. d. Senkenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 29. — (7) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIII, 73. — (8) Vgl. diesen Jahresber. 984.

steins, worin sie vorkommen und mit Chromeisenstein, sowie daraus, dafs Protobastit sehr häufig in seinen peripherischen Theilen von Bastit umgeben ist, schliefst Streng, dafs letzterer ein Umwandlungsproduct des ersteren sei und dafs, nach der Zusammensetzung beider zu urtheilen, der Umwandlungsprocefs nur in einer Wasseraufnahme bestehe.

Pinitoïd nach Cordierit.

A. Knop (1) hat die Pseudomorphosen von einer pinitoïdischen Substanz (2) nach Cordierit, welche in einem oligoklasführenden Ganggranit bei Heidelberg eingesprengt sind, einer chemischen Untersuchung unterworfen. Nachdem die grüne, theils dichte, theils blätterig-krystallinische Masse der Pseudomorphosen durch Schlämmen gereinigt und nachträglich mittelst verdünnter Salzsäure und Natronlauge von Eisenoxydhydrat, den Carbonaten, der Kalkerde, Magnesia u. s. w. und von Kieselsäure befreit worden war, wurde sie mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei sie sich in zersetzbaren Pinitoïd (*A*) und unzersetzbaren Glimmer (*B*) zerlegte.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	KO	NaO	Glühverl. *)	Summe
A.	41,50	28,70	14,85	0,01	1,84	4,12	4,36	4,99	100,37
B.	56,37	24,22	2,09 **)	2,50	0,83	12,61	0,03	2,41	101,06.

*) Wasser und etwas Fluorsilicium. — **) Fe_2O_3.

Knop knüpft daran Betrachtungen über die Entstehung der analysirten Substanzen, von denen die erstere in ihrer Zusammensetzung sehr nahe mit dem Iberit übereinstimme, die zweite ein sehr kieselsäurereicher Kaliglimmer sei, aus dem Cordierit. In Beziehung darauf mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Gyps nach Bitterspath.

Senft (3) hat Pseudomorphosen einer erdig-dichten Masse nach Bitterspathrhomboëdern (4), welche in einer Lage

(1) Jahrb. Min. 1861, 142; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 194. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 798. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1861, XIV, 165 u. 177. — (4) Vgl. S. 1000.

von Fasergyps des Gypsstockes von Kittelsthal bei Eisenach in Thüringen vorkommen, analysirt und gefunden : Gyps 93,20, in Salzsäure unlösliche Substanz 6,80. Letztere aus Glimmer und einer schwarzbraunen pulverigen Substanz bestehend, welche durch Glühen heller wurde und an Gewicht verlor. Eine andere Probe dieser Pseudomorphosen, einem Schmiedefeuer ausgesetzt, schmolz zu einer äufserlich durchsichtigen und glasigen, innerlich weifsen und schwarz wellig gestreiften Masse, die am Stahl Funken gab und auf dem Bruch eine gneusartige Structur besafs. Sie enthielt, nach einer in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführten Analyse :

SO_3	CaO	FeO	Al_2O_3	SiO_3	Summe
15,27	11,29	1,03	27,43	44,53	99,55.

Dolomit nach Kalkspath, Kalkspath nach Arragonit und andere Pseudomorphosen.

C. Peters (1) macht Mittheilungen über Umhüllungs- und Umwandlungspseudomorphosen von Dolomit nach Kalkspath, welche auf den Nord-Ungarischen Erzgängen auftreten. Nach Peters (2) ist auch sämmtliche s. g. Eisenblüthe der Erzlagerstätten von Czalathna, Nagyág, Torotzko u. a. O. in Kalkspath übergegangen.

Peters beschreibt auch Pseudomorphosen von Brauneisenstein nach Quarz (3) aus einem quarzreichen Porphyr von Vöröspatak, so wie solche von Weifsbleierz nach Linarit (4) und nach Caledonit (5), von Magneteisen nach Eisenglanz (6) und von Brauneisenstein nach Schwefelkies (7) von Rézbánya.

Pseudomorphosen nach Steinsalz.

Andrae (8) fand die bekannten Pseudomorphosen von der Gesteinsmasse, in welcher sie vorkommen, nach Steinsalz (9), auch im Röth bei Oberweis unweit Bittburg.

(1) Jahrb. Min. 1861, 452. — (2) Jahrb. Min. 1861, 446. — (3) Jahrb. Min. 1861, 452. — (4) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 168. — (5) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 171. — (6) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 119. — (7) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 120. — (8) Verhandl. d. naturhist. Vereins der preufs. Rheinl. u. Westphalens 18. Jahrg., S. 73; Jahrb. Min. 1861, 573. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1294; f. 1854, 887, 888.

Pseudomorphosen nach Steinsalz.

Ueber das Vorkommen von Pseudomorphosen von Speckstein nach Quarz in Australien gab G. Ulrich (1) Nachricht.

Bezüglich des Cervantits (Stibiconise) nach Antimonglanz vgl. S. 981, des Oosits und des Pinits nach Cordierit S. 1007 u. 1008, des umgewandelten Leucits S. 997.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 424.

Chemische Geologie.

Allgemeines.

Fournet (1) hat sich mit Berufung auf einige erläuternde Beispiele dahin ausgesprochen, dafs in den Laboratorien durch Experimente gewonnene Grundsätze an und für sich noch nicht hinreichende Beweiskraft zur Erklärung geologischer Thatsachen hätten.

Wasser in der Erdrinde und verschiedenen Gesteinen.

Daubrée (2) stellte Versuche über die Aufsaugungsfähigkeit poröser Gesteine für Wasser während eines Gegendruckes von Wasserdämpfen an, welche die bei vulkanischen Eruptionen stattfindenden Erscheinungen der Lavaausbrüche und Dampfausströmungen erklären sollen. Er zeigte, dafs eine Platte feinkörnigen bunten Sandsteins bei geeigneter, in der Abhandlung ausführlich beschriebener Vorrichtung, bei horizontaler Lage auf ihrer oberen Fläche Wasser aufzusaugen und auf ihrer unteren (einen mit Manometer versehenen Dampfraum abschliefsenden) trotz einer entgegenwirkenden Dampfspannung von 1,9 Atmosphären wieder abzugeben vermochte. Wie das Quecksilber im Manometer des Apparates durch gespannte

(1) Compt. rend. LIII, 82. — (2) Bull. géol. [2] XVIII, 193; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 93; Verhandl. d. naturhist. Ver. d. preufs. Rheinl. u. Westphalens, 18. Jahrg., 85.

Wasser in der Erdrinde und verschiedenen Gesteinen.

Dämpfe gehoben wird, so wird, schliefst Daubrée, durch die in die Tiefen bis zum feuerflüssigen Inhalt des Planeten dringenden und hier dampfförmig werdenden Wassermassen auch die Lavasäule bei vulkanischen Eruptionen in die Höhe geprefst.

Delesse (1) machte Untersuchungen über die Wasserquantitäten, welche die Gesteine unter verschiedenen in der Natur erfüllten Bedingungen aufnehmen können. Er unterscheidet das *Imbibitionswasser*, welches das Gestein vollständig sättigt und sich da findet, wo Gesteine vollkommen in Wasser eingetaucht sind, von der *Gesteinsfeuchtigkeit* (*eau de carrière*), die nur einen aliquoten, mit gröfserer Kraft zurückgehaltenen Theil von jenem ausmacht und überall im Inneren der Gebirgsarten angetroffen wird. Bezüglich der einzelnen Resultate seiner Versuche sowie der Betrachtungen, welche Delesse daran knüpft, mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Einwirkung des Wassers und der Dämpfe auf Mineralien und Gesteine.

Im Zusammenhange mit diesen Untersuchungen prüfte Delesse eine Reihe von Mineralien und Gesteinen auf ihr Verhalten zu heifsem Wasser, gesättigten und überhitzten Wasserdämpfen bei einem Drucke von etwa fünf Atmosphären. Quarz, Feuerstein, Granat, Epidot, Disthen, Topas, Smaragd, Orthoklas und Labradorit blieben bei Anwendung von Wasserdampf unverändert, während Leucit seine Durchsichtigkeit verminderte. Obsidiangläser von geschmolzenem Granit, Diorit, Porphyren und Melaphyr zeigten in Wasserdämpfen von 300° keine Aenderung, aber gewöhnliches Glas wurde opak und weifs, oberflächlich corrodirt und merklich deformirt. Ebenso zeigten Perl- und Pechstein unter denselben Einflüssen wenn auch nur geringe Zersetzungen, die jedoch bei Granit und anderen Feldspathgesteinen nicht beobachtet werden konnten.

(1) Bull. géol. [2] XIX, 64; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 107; Jahrb. Min. 1862, 605.

Einwirkung des Wassers und der Dämpfe auf Mineralien und Gesteine.

Wasserhaltige Mineralien verloren in überhitztem Dampf von 300° ebensowenig als in gesättigtem von 155° ihren Wassergehalt, während unter denselben Umständen gebrannter Kalk und hydraulische Mörtel kein Wasser aufnahmen. Anhydrit zeigte sich nach vorhergegangener Behandlung mit Dämpfen etwas klüftig und enthielt in den Spalten weiſse seidenglänzende Fasern von Gyps, von denen jedoch Delesse vermuthet, daſs sie sich bei der Abkühlung des Dampfkessels, worin die Versuche angestellt worden, unter 120° gebildet haben können, weil bei einem anderen Versuche Anhydrit weder im Dampf noch im Wasser über 120° die Fähigkeit zeigte, Gyps zu bilden. Auch auf die Auflöslichkeit verschiedener Mineralien in überhitztem Wasser dehnte Delesse, erinnernd an ähnliche Versuche von G. Bischof (1) und Gebr. Rogers (2), seine Forschungen aus und zeigt, daſs Bergkrystall und viele Silicate mehr oder weniger an Gewicht abnehmen, wenn sie, selbst in Stücken, der Einwirkung überhitzten Wassers ausgesetzt werden. Mit Rücksicht auf die so häufigen Pseudomorphosen des Specksteins nach anderen Mineralien hat Delesse Quarz, Feuerstein, Feldspath, Granat u. a. Silicate in Magnesia eingebettet und auf solche während längerer Zeit überhitzte Wasserdämpfe einwirken lassen. Der Effect war jedoch fast null, wie auch frühere Versuche, bei denen Quarz und andere Mineralien in einem mit Magnesia erfüllten Tiegel der Temperatur eines Fayenceofens ausgesetzt, in dem angegebenen Interesse zu einem negativen Resultate führten. Schlieſslich stellt Delesse noch allgemeine Betrachtungen über die mit der Erkaltung des Planeten und der fortdauernden Zersetzung und Hydratisirung der Gesteine in Verbindung stehenden Verminderung (3) der auf der Oberfläche der Erde vorhande-

(1) Lehrb. d. chem. u. phys. Geol. II, 978. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1245. — (3) Hierauf bezügliche Ideen hat zuerst L. Saemann (Bull. géol. [2] XVIII, 322) entwickelt; vgl. auch Jahrb. Min. 1862, 94.

nen Wassermenge an, bezüglich deren ebenfalls auf die citirte Abhandlung hingewiesen werden mufs.

Metamorphismus.

E. Hitchcock (1) hat seine Ansichten über die Umwandlung von Conglomeraten in die metamorphischen Talk- und Glimmerschiefer und den Gneus von Newport (Rhode Island) dargelegt. Diesen zufolge soll die Metamorphose theils auf mechanischen Druck zurückzuführen sein, welcher die ursprünglich im Gestein eingebetteten Quarzgeschiebe während eines gewissen Zustandes der Plasticität gestreckt, geplattet und mit gelenkartigen Eindrücken versehen hätte; theils auf chemische Ursachen, welche das Bindemittel der Conglomerate in die glimmerartigen Mineralien übergeführt und auch im Quarz die Bildung von Silicaten erzeugt habe.

In einer besonderen Schrift (2) hat Delesse die Fortsetzung (3) seiner Studien über den Metamorphismus der Gesteine gegeben. Delesse fafst alle Erscheinungen des Metamorphismus, je nachdem sie auf kleine Räume beschränkt sind und durch locale Ursachen hervorgebracht werden, oder in Folge allgemein verbreiteter Ursachen auch eine allgemeinere Verbreitung haben unter den beiden Kategorien des localen und allgemeinen Metamorphismus zusammen. Ueber den ersteren ist bereits früher (Jahresber. f. 1858, 751) berichtet worden. Der allgemeine Metamorphismus ist Gegenstand der citirten Schrift, aus welcher wir, wie auch aus den früheren Abhandlungen, nur die allgemeinsten Resultate mittheilen können.

Der allgemeine Metamorphismus ist durch die krystallinische Ausbildung seiner Producte bezeichnet. Der Grad

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 372. W. B. Rogers entwickelt (ebendaselbst S. 440) die Gründe, welche gegen Hitchcock's Ansichten sprechen; im Ausz. auch in Jahrb. Min. 1862, 220. — (2) Études sur le métamorphisme des roches, ouvrage couronné par l'académie des sciences. Paris 1861; im Ausz. Bull. géol. [2] XVIII, 541; Instit. 1861, 276. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 703 und f. 1858, 751.

des Krystallismus in diesen ist ein Mafs für die Intensität jenes. In geschichteten Gebirgsarten entwickelten sich unter seinem Einflufs Mineralien, welche für eruptive Gesteine characteristisch sind, wodurch ein Uebergang beider Gesteinsgruppen in einander bewirkt wird. Die Ursachen des Metamorphismus sind Molecularbewegungen unter dem Einflufs von Wärme, Wasser und Druck. Von der Ansicht ausgehend, dafs alle Gesteine unmittelbar nach ihrer ersten Entstehung den Einwirkungen des Metamorphismus unterworfen seien, bezieht Delesse zunächst seine Studien auf die Mineralgemenge, welche Erzlagerstätten zusammensetzen, dann auf die eigentlichen Gesteine, und zwar sowohl auf sedimentäre unorganischen und organischen Ursprungs, als auch auf eruptive. Bezüglich der Umwandlungen der ersteren auf die Abhandlung verweisend, heben wir betreffs der letzteren nur hervor, dafs Delesse die plutonischen Gebirgsarten nicht als Ursache, sondern als eine Wirkung des allgemeinen Metamorphismus betrachtet und die Laven von verschiedener chemischer Zusammensetzung für fähig hält, unter dem Einflufs desselben in correspondirende plutonische Gesteine übergeführt zu werden.

Gesteinsbildung.

A. Bryson (1) stellte vergleichende Beobachtungen über die mikroscopische Structur pyrogener Gläser (des Pechsteins von Arran, Marekanits, böhmischen Obsidians und langsam erkalteter Schlacken) in Bezug auf die des Granits an. Er hält ihnen gemäfs eine gewisse sternförmige Gruppirung von Bestandtheilen für ein entscheidendes Merkmal auf feurigem Wege entstandener und geschmolzen gewesener Gesteine. Von der Structur dieser zeigte sich die des Granits wesentlich verschieden. Daraus und weil die Gemengtheile des *Granits* Flüssigkeiten mit einer Luftblase, die beim Erhitzen auf 35° C. (94° F.) ver-

(1) Proc. of the royal soc. of Edinburgh, 1860-61, 456; Jahrb. Min. 1862, 370.

schwindet und bei der Abkühlung auf 29° C. (84° F.) unter Aufwallen wieder erscheint, einschliefsen, schliefst Bryson auf eine nicht über diesen Temperaturen auf nassem Wege vor sich gegangene Bildung des Granits. Wie im Granit so fand Bryson auch in den hexagonalen Pyramiden des Quarzes im Phorpyhr von Dun Dhu in Arran mit Flüssigkeit erfüllte Räume. Der bei geringer Temperaturerhöhung zerspringende und rissig werdende Schörl aus dem Granit von Aberdeen, welcher im Quarz des Gesteines Eindrücke hinterliefs, ist für Bryson ein Beweis, dafs jener früher als dieser unter anderen Bedingungen entstanden sein mufste, als unter welchen der Quarz feurig-flüssig war. Bezüglich der Erklärung von Hebungen ganzer Gebirgsmassen, welche durch die Krystallisation des Quarzes bedingt sein sollen, vgl. die Abhandlung.

Mikroscopische Structur der Gebirgsarten.

H. C. Sorby (1) hat sich nochmals (2) über die Wichtigkeit der mikroscopischen Untersuchungen von Gebirgsarten ausgesprochen und einige allgemeinere Resultate seiner Studien über die Structur von Kalksteinen, Schiefern, metamorphischen, neueren vulkanischen und von plutonischen Gesteinen, namentlich über die des Granits mitgetheilt. In Beziehung auf letzteren hebt Er hervor, dafs man in ihm bei starker Vergröfserung seiner Schliffe eine ungeheure Anzahl mit Wasser und Salzlösungen erfüllter Poren, ähnlich denen, die man im Quarz kennt, entdecke, und man daher annehmen müsse, dafs der Granit das Product vereinigter Thätigkeit von Wasser und Hitze sei.

Granitbildung.

Bunsen (3) hat sich gegen die antiplutonistische Beweiskraft des Fuchs'schen Satzes (4) von der aus den Schmelzpunkten der Gemengtheile des Granites abgeleite-

(1) Jahrb. Min. 1861, 769; Bull. géol. [2] XVII, 571. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 674. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIII, 61; Jahrb. Min. 1861, 856; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 165; Quarterly Journ. of the geolog. Soc. 1862, XVIII, 11. — (4) Münchener gel. Anz. 1838, Nr. 26-30; Fuchs gesammelte Schriften 1856, 202; vgl. auch Jahresber. f. 1847-48, 1264.

Granitbildung.

ten Erstarrungsfolge dieser erklärt; er erinnert daran, dafs die Temperatur, bei welcher ein Körper für sich erstarrt, niemals diejenige ist, bei welcher er aus seinen Lösungen in anderen Körpern fest wird, und dafs der Erstarrungspunkt wesentlich mit durch das relative Mischungsverhältnifs sich gelöst haltender Substanzen bedingt wird. Nicht daran zweifelnd, dafs das, was für Schmelzungen bei niederen Temperaturen gilt, auch für solche bei höheren gültig sei, weist Bunsen auf Erscheinungen hin, welche beim Schmelzen und Erstarren einer Mischung von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium beobachtet werden können: dafs mit relativ wachsender Menge von Chlorcalcium der Erstarrungspunkt der Lösung in Wasser beliebig tief und fast um 100° unter den Erstarrungspunkt des krystallisirten Chlorcalciums (+ 26°) erniedrigt werden kann, und dafs, je nach der Concentration der Lösung, entweder zuerst das Salz und dann das Wasser, oder zuerst Wasser und dann das Salz krystallisirt erhalten werden kann. So wenig daher aus einer Chlorcalciumlösung das Wasser bei seinem Schmelzpunkt von 0° und das wasserhaltige Chlorcalcium bei + 26°, so wenig ferner das Chlorcalcium immer *vor* dem Wasser erstarre, ebensowenig sei die Voraussetzung zulässig, dafs Quarz und Feldspath aus der feuerflüssigen Lösung bei ihren respectiven Schmelzpunkten fest werden müfsten. In Uebereinstimmung damit beobachte man, dafs in dem feldspathreichen Schriftgranit der Quarz *vor* dem Feldspath, in anderen Graniten *gleichzeitig* mit demselben und wieder in anderen *nach* demselben ausgeschieden worden sei. Anknüpfend an die Untersuchungen H. Rose's (1) über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure meint Bunsen, dafs wenn auch die Kieselsäure nicht einmal weit von ihrem Schmelzpunkte in die amorphe lösliche Modification von dem spec.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 148, auch 825.

Gew. 2,2 übergehe, sie, wenn sie *weit* unter ihrem Schmelzpunkte sich aus einer feuerflüssigen Lösung ausscheide, als Quarz mit dem spec. Gew. 2,6 aller Voraussicht nach zur Ausbildung gelange.

Fersolidification. Zu ähnlichen Ansichten, wie Bunsen bezüglich der Beziehungen zwischen Erstarrungstemperaturen und dem Grad der krystallinischen Ausbildung Gesteine zusammensetzender Mineralkörper, ist auch Fournet (1) gelangt. Sich stützend auf den Umstand, dafs der höchst schwer schmelzbare Leucit häufig leicht schmelzbaren Augit wie auch Lavamasse umschliefst, ferner auf vergleichende Analysen von Vauquelin, denen zufolge der Leucit bis auf einen gewissen Eisengehalt dieselbe Zusammensetzung wie das umgebende Gestein habe; und darauf, dafs der Leucit als ein basisches Kalisilicat eine leicht schmelzbare Composition besitze, schliefst Er, dafs es wesentlich der *krystallinische Zustand* sei, welcher die Schwerschmelzbarkeit dieses Minerales bedinge. Diese Ansicht unterstützt Er ferner durch Aufführung anderer beweisender Erscheinungen, wie Er sie an Schlacken schwedischer Schmelzhütten beobachtet habe. Diese Schlacken zu Backsteinen geformt konnten, sofern sie steinig und krystallinisch-faserig waren, zur Auskleidung von Hochöfen verwandt werden und bis 18 Campagnen, jede von 20 Wochen, aushalten. Fournet erinnert ferner an das Verhalten des s. g. Réaumur'schen Porcellans, welches unter vielen anderen veränderten Eigenschaften auch die angenommen habe, bei viel höherer Temperatur, als das Glas, aus dem es bereitet worden, ohne vorhergegangene Erweichung zu schmelzen. Der höhere Schmelzpunkt krystallisirter Körper im Vergleich zu ihren amorphen Modificationen scheine in der gröfseren Dichte begründet zu liegen, welche diese beim

(1) Compt. rend. LIII, 179; Instit. 1861, 282; Jahrb. Min. 1862, 102.

Uebergang in jene annehmen. In Folge dessen aber müsse man für jeden schmelzbaren Körper je nach seinem amorphen oder krystallinischen Zustande auch zwei Schmelz- und Erstarrungspunkte annehmen. Die amorphe Erstarrung eines Körpers bezeichnet Fournet einfach als *Solidification*, dagegen die krystallinische desselben Körpers als *Persolidification.* Die geologische Nutzanwendung dieser Verhältnisse, bezüglich des primitiven Zustandes plutonischer Gesteine ist in der Betrachtung begründet, daſs, wenn man sich z. B. zwei verschiedene Mineralkörper miteinander im *verschmolzenen Zustande* vorstellt, dieselben bei einer zwischen der amorphen Erstarrung des Gemenges und der krystallinischen des leichter schmelzbaren Minerals liegenden Temperatur *gleichzeitig* zur krystallinischen Ausscheidung gelangen, und sich in- und um-, wie nebeneinander ausbilden können.

Einwirkung von Hitze auf Gesteine u. s. w.

Ueber die Einwirkung lang andauernder Hitze auf verschiedene Gesteine, Mineralien und einzelne Metalle hat W. V. Harcourt (1) zum Zweck der Beleuchtung geologischer Erscheinungen Versuche und Betrachtungen angestellt, bezüglich deren auf die Abhandlung verwiesen werden muſs.

Ausfüllung von Blasenräumen.

Ueber eine eigenthümliche Art der Ausfüllung von Blasenräumen im s. g. Amygdalophyr (2) von Weissig in Sachsen, bei welcher sich zuerst eine mit horizontaler Oberfläche versehene Quantität Kieselsäure absetzte, später aber die noch freien Theile der Wände des Blasenraumes von einer dünnen, sehr porösen, z. Th. pulverigen Modification der Kieselsäure inkrustirt wurden, innerhalb welcher sich wiederum ein später oft beweglich werdender Kern von Quarz bildete, hat Blum (3) Mittheilungen gemacht.

(1) Rep. Br. Assoc. 1860, 175. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 897. — (3) N. Jahrb. Pharm. 1861, 355. Blum bemerkt, daſs manche Blasenräume des Amygdalophyrs auch aus Laumontit gebildeten Feldspath enthalten.

Zusammen-vorkommen von Mineralien.

Breithaupt (1) bemerkt, dafs mehrere natronhaltige Mineralien, wie Mikroklin, Sodalith, Davyn (2), Nephelin, und aufserdem Magnesiaglimmer, Wöhlerit und ihm nahe stehende Mineralien, Magneteisenstein und Schwefelkies zu Ditro in Siebenbürgen (hier einen mächtigen Gang im Granit bildend), zu Brevig in Norwegen, zu Miask in Sibirien (am nordöstlichen Ufer des Ilmensees), in West-Grönland, am Mte. Somma bei Neapel (hier in Drusen des Tuffes) und auf der Insel Sedlowatoi im weifsen Meere, zum Theil oder insgesammt eine auffallende Constanz des Zusammenvorkommens wahrnehmen lassen (3).

Bildung von Kalk- und Arragonit-sinter.

F. Senft (4) hat während einer längeren Reihe von Jahren umfassende Beobachtungen über Sinterbildungen des Kalkspaths und Arragonits in der Umgebung Eisenachs angestellt. Wir geben aus der mit vielen und instructiven Beispielen ausgestatteten Abhandlung nur die allgemeineren Resultate, indem wir in Beziehung auf jene, wie auch auf die Ansichten Senft's über Kalktuffbildung (5), auf diese verweisen müssen. Die Abscheidung des kohlens. Kalks aus Gewässern, welche im Gestein niedergehen, fand nur da statt, wo die Oberfläche von Kalkbergen (Muschelkalk) mit Vegetation bedeckt war; die Quantität des ausgeschiedenen kohlens. Kalks wächst mit der Neigung der Absonderungsflächen des Gesteins gegen den Horizont und ist ferner abhängig von der Menge und Dichtigkeit der Lösung, welche ins Gestein tritt. Kalk-

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 298. — (2) Vgl. Cancrinit S. 1015. — (3) Dieser Combination von Mineralien scheint auch Blum's Foyait (vgl. diesen) nahe zu stehen. Das Gestein von Ditro nennt Haidinger Hauynfels (vgl. diesen Jahresber. S. 1016). Cotta hält es (berg- u. hüttenm. Zeit. 1862, 73; auch Jahrb. Min. 1862, 491) für Miascit, wofür auch das neuerlich in Handstücken aufgefundene Vorkommen von Zirkon und Pyrochlor spreche. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIII, 263. — (5) Der die Kalktuffbildung betreffende Theil der Abhandlung findet sich auszugsweise auch in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 267.

spath bildet sich als Sinter in dem Maſse im Gestein aus, als die Absatzstellen freier mit der Atmosphäre communiciren und durch raschere Verdunstung und Temperaturwechsel Gelegenheit zu rascherer Ausscheidung des kohlens. Kalks gaben, oder auch an solchen Oertern, in welche bei festerem Abschluſs gegen die Atmosphäre concentrirtere Kalklösungen gelangen. Arragonitsinter bildet sich dagegen nur an solchen Oertern aus, welche weniger dem Luft- und Temperaturwechsel ausgesetzt sind und welche zu der Voraussetzung berechtigen, daſs die Kalklösung von geringer Dichtigkeit in ihnen anlangte.

Bildung von Malachit und Limonit.

C. F. Peters (1) glaubt, daſs das Zusammenvorkommen von Malachit und Limonit in gewissen kugel-, trauben- und stalaktitenförmigen, radialstrahligen und concentrisch-schaligen Aggregaten von gelblich-graugrüner Farbe und im Innern von Seidenglanz, welche auf Kupferlasur-Zapfen der Gruben Benjamin und Maria-Anna zu Moldava im Banat breit aufsitzen, in der Weise zu erklären sei, daſs es ein nicht existenzfähiges, der Kupferlasur analog zusammengesetztes gewässertes, basisch-kohlensaures Eisenoxydul gäbe, welches mit Kupferlasur isomorph zusammenkrystallisire und sich später in Malachit und Eisenoxydhydrat zerlege.

Bildung von Manganerzen.

Volger (2) hat seine Ansichten über die Bildungsweise der Manganerze, so wie über deren Lagerungsverhältnisse auf dem Stringocephalenkalk des Rhein- und Lahngebietes dargelegt.

Bildung von Kupfererzen.

Ueber das Vorkommen und die Bildung von Kupfererzen auf den Lagerstätten von Klein-Namaqualand und Damaraland im südwestlichen Afrika, sowie über die Beziehungen der auf jenen Lagerstätten vorkommenden Mineralien zum Nebengestein, hat A. Knop (3) Mittheilungen gemacht.

---

(1) Jahrb. Min. 1861, 278; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 472. — (2) Jahrb. Min. 1861, 386 aus Verhandl. d. deutsch. Hochstifts 1860, 36. — (3) Jahrb. Min. 1861, 513.

Gesteins-Analysen. Allgemeines.

J. Roth hat unter dem Titel : die Gesteinsanalysen in tabellarischer Uebersicht und mit kritischen Erläuterungen (1), eine nach chemischen und mineralogischen Principien geordnete Zusammenstellung der in neuerer Zeit und nach zuverlässigeren Methoden gelieferten Analysen der *gemengten Gesteine* mit Ausnahme der eigentlich sedimentären gegeben. Während die erste Abtheilung des Werkes sich wesentlich mit den Berechnungsmethoden analytischer Resultate und den Ansichten über Association der Mineralien in Gesteinen und Bildung derselben beschäftigt, ist der zweite Theil wesentlich als ein Repertorium der Gesteinsanalysen aufzufassen, welches einen bequemen Ueberblick über das auf dem Gebiete des chemischen Theils der Petrographie bisher Geleistete bietet und gleichzeitig in seinen Lücken das noch zu Leistende andeutet. Die in dieser Abtheilung befindlichen, von Bunsen, Rammelsberg, G. Rose und G. Werther gemachten Mittheilungen bisher noch nicht voröffentlichter Gesteinsanalysen sind am geeigneten Orte in diesem Jahresbericht aufgenommen worden.

Ueber die Unzulässigkeit der chemischen Untersuchung gemengter Gesteine hat G. Suckow (2) seine Ansichten ausgesprochen.

Trachyt des Siebengebirges.

G. vom Rath hat in einer Abhandlung (3) die große Zahl von leicht unterscheidbaren Trachytvarietäten des Siebengebirges in *drei* auf ihre Verbreitungsgebiete und damit zusammenhängend auf die Natur ihrer *feldspathigen Einsprenglinge* gestützte Gruppen gebracht. Diese entsprechen dreien von den vier Gruppen trachytischer Gesteine, welche von G. Rose aufgestellt und von Al. v.

(1) Berlin 1861, Verlag von Wilh. Hertz. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 27. — (3) Ein Beitrag zur Kenntniß der Trachyte des Siebengebirges, Bonn 1861, dazu bestimmt, in der neuen Ausgabe des Werkes „über das Siebengebirge“ von v. Dechen aufgenommen zu werden; Jahrb. Min. 1861, 360.

Trachyt des Siebengebirges.

Humboldt im Cosmos (1) aufgenommen worden sind. Sie sind 1) der nur in Form zerstreuter Blöcke oder als Geschiebe und Gerölle in Conglomeraten auftretende Trachyt von der Rosenau, aus dessen homogener Grundmasse nur Krystalle von Feldspath, keine von Oligoklas hervortreten und welcher (nach einer Analyse von G. Bischof) (2) 78,9 pC. Kieselsäure enthält. 2) der anstehende Trachyt des Drachenfelses mit *Feldspath-* und *Oligoklaseinsprenglingen*, im Mittel (von fünf Analysen von G. Bischof (3), Rammelsberg (4), Rothe und Abich (5), 66 pC. Kieselsäure enthaltend) und 3) der ebenfalls anstehende Trachyt der Wolkenburg mit Einsprenglingen von Oligoklas und keinen solchen von Feldspath, und einem Mittel (aus 2 Analysen von G. Bischof (6) und Rammelsberg (7)) von 60,8 pC. Kieselsäure. Dieser Anordnung nach dem Kieselsäuregehalt gemäfs stellt sich merkwürdigerweise auch das relative Alter der Gesteine jener drei Gruppen heraus, indem die ältesten der ersten Gruppe am reichsten und die nacheinander folgend jüngeren der anderen Gruppen ärmer an Kieselsäure sind. In Bezug auf Begründung des relativen Alters, auf Verbreitungsgebiete und Interpretation der bekannten Analysen der betreffenden Gesteine, sowie bezüglich der Characteristik der Gesteinsvarietäten, ihrer wesentlichen und accessorischen Gemengtheile mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Hornblendführender Trachyt vom Stenzelberge, der Gruppe der Wolkenburger Gesteine des Siebengebirges angehörend, wurde von Rammelsberg (8) analysirt.

(1) Bd. IV, S. 468. — (2) Vgl. Lehrb. chem. Geol. II, 2187. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 947, Anal. 2, 3, 4. — (4) Jahresber. f. 1859, Anal. IIa. — (5) vulk. Bild. S. 29. — (6) Jahresber. f. 1852, 947, Anal. 5. — (7) Vgl. die auf S. 1054 gegebene Analyse ($A + B$). — (8) Briefliche Mittheilung an G. vom Rath, aus dessen Beitrag zur Kenntnifs der Trachyte des Siebengebirges S. 27. Auch in J. Roth's Gesteinsanalysen

Durch Digestion mit gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Wasser zerfiel er in 13,97 pC. zersetzbare (*A*) und 86,03 pC. unzersetzbare (*B*) Bestandtheile :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
A	4,54	1,41	5,55	—	1,09	0,29	0,24		1,25	14,37
B	54,68	12,18	—	4,03	4,04	1,37	4,52	5,19	—	86,01
(*A* + *B*)	59,22	13,59	5,55	4,03	5,13	1,66	4,64	5,31	1,25 *)	100,38.

*) Wasser.

Sanidin-Trachyt.

J. Roth (1) theilt folgende Analysen von Sanidin-Trachyt mit :

A Graue Trachytlava mit Einsprenglingen glasigen Feldspaths vom Monte nuovo. *B* etwas poröse, graue, feinkörnige Lava mit wenigen Einsprenglingen glasigen Feldspaths von der Montagnella des Monte nuovo, *C* verwitterter Sanidin-Trachyt von der Solfatara bei Puzzuoli, feucht und von freier SO_3 sauer; mit Resten von Feldspathkrystallen, anhängendem Voltait und kleinen Schwefelkieskrystallen. Im Wasser löslich *a*, unlöslich *b*. *D* Schwarze, obsidianartige Masse von Soccavo, mit braunen entglasten Kugeln von radialstrahligem Gefüge. *A*, *B* und *C* von Rammelsberg, *D* von Werther analysirt. *E* Sanidin-Trachyt (2) (Sanidinit, Blum) : weifs, grobkörnig, fast ganz aus Orthoklastafeln bestehend, mit einzelnen Krystallen von Magneteisenstein, Sphen, Augit und Glimmer, von Alsberg bei Bieberstein in der Rhön. *F* Sanidin-Trachyt vom Vulkan Pacaya (Guatemala) aus 6800 Fufs Höhe, unterhalb des Aschenkegels anstehend. Vorwaltend aus glashellem Orthoklas in einer dichten graubraunen Grundmasse mit etwas Augit und Magneteisen bestehend. *E* und *F* von Bunsen analysirt :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Cl	SO_3	Summe
A	59,47	17,24	4,33	3,10	0,99	8,01	6,17	1,07	1,03	—	101,41
B	59,80	17,00	4,45	1,27	0,40	7,97	9,76	0,50	—	—	100,65
C *a*	—	0,59		Spur	0,16	0,83		4,20	—	4,47	10,25 pC.
C *b*	81,40	1,31	1,89	—	0,41	2,78	0,62	—	—	—	88,41 pC.
D	60,27	19,83	4,58	1,60	0,19	8,86	5,68	—	—	—	100,91
E	63,40	20,20	— 1)	1,66	0,38	3,54	8,39	0,36	—	—	101,82
F	59,53	19,39	— 2)	6,95	3,04	4,81	0,65	0,65	—	—	102,70.

1) 3,89 FeO. — 2) 7,68 FeO.

Phosphorsäure im Trachyt.

J. Schiel (3) fand in zerfallenem Trachyt, der die Ebenen des Sacramento am Fufse der Sierra Nevada auf

S. 32 u. 33 unter „Amphibol-Andesit" Nr. 2 aufgeführt. Roth unterscheidet (im angef. Werke S. 45) das Gemenge von Oligoklas + Hornblende als Amphibol-Andesit von Oligoklas + Augit, dem Pyroxen-Andesit. — (1) Gesteinsanalysen (s. S. 1052), 18 u. 19. — (2) Gesteinsanalysen, Nachtrag S. 67, Nr. 32 u. 33. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXI, 253.

mehrere Meilen weit bedeckt und eine reiche Vegetation ernährt, 0,26 pC. Phosphorsäure.

Phonolith.

Wie Rammelsberg (1) mittheilt, fand Fröhlich im Phonolith von Kostenblatt im böhmischen Mittelgebirge die Zusammensetzung *A*. Derselbe (2) theilt auch eine Analyse Pützer's *B* von einem schon früher von Prettner (3) untersuchten Phonolith des Schlofsberges bei Teplitz mit. *a* ganzes Gestein, *b* in Säuren lösliches, 30,49 pC., *c* darin Unlösliches, 69,56 pC.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	58,05	16,18	3,37	—	0,18	5,39	0,57	6,29	6,54	3,67	100,24
B *a*	57,60	18,01	5,26	—	—	5,01	0,17	4,58	6,68	2,73	100,04
B *b*	40,12	21,90	5,67		0,60	9,26	0,64	2,41	8,05	12,02	100,67
B *c*	64,74	18,55	4,12	—	—	1,43	—	5,64	5,44	—	99,92.

Aus dem gepulverten Gestein *A* war Magneteisenstein mit dem Magnet ausziehbar.

Porphyre Badens.

F. Sandberger (4) veröffentlicht gelegentlich seiner geologischen Beschreibung der Gegend von Baden Analysen verschiedener Porphyre, welche von H. Risse und Dr. Nefsler in Carlsruhe ausgeführt wurden. Diese Porphyre, welche im Rothliegenden auftreten, bilden nach ihrem relativen Alter und nach ihrer Zusammensetzung zwei Gruppen, von denen die ältere, welche das Material zur Bildung von Porphyrbreccien und Conglomeraten des Rothliegenden geliefert hat, als die des Quarzporphyrs, die jüngere dagegen, welche keine Gerölle in den Gesteinen jener Formation bildete, wegen des häufigen Auftretens von Pinit als die des Pinitporphyrs bezeichnet wird. Die ältere, mit dem Verhältnifs von alkaliführendem Silicat zum Quarz = 1 : 1, wird repräsentirt durch ein violettes, beim Verwittern gelb werdendes Gestein, welches zahlreiche Quarzkrystalle und z. Th. zu Pinitoïd umgewandelte,

(1) J. Roth's Gesteinsanalysen, S. 23, Nr. 13. — (2) Ebendaselbst S. 22 u. 24, Nr. 9 b. — (3) Vgl. Rammelsberg's Handw. d. Min., Suppl. II, 112. — (4) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 25, 32 u. 35.

Porphyre Badens.

nach dem Carlsbader Gesetz gebildete Zwillinge von Feldspath einschliefst (*A*). Der Pinitporphyr (*B* und *C*) ist gewöhnlich blafsviolett, bisweilen weifs oder grünlich gefleckt, in der Grundmasse dicht, zwischen Feldstein und Thonstein stehend und enthält Einsprenglinge von *Quarz* in der Form ± R mit sehr schwach entwickelten Prismenflächen, ferner von blafsröthlichen, häufig ganz zersetzten Feldspathkrystallen und von rothbraunem, lang säulenförmigem Pinit von der Combination $\infty P \,.\, \infty \check{P}n \,.\, 0P$ und selten $\infty \bar{P} \infty$, oder auch von gleich gestaltetem, weifsem Oosit. Letzterer findet sich öfters auch in Feldspathkrystallen eingewachsen. In diesem Pinitporphyr ist das Verhältnifs der alkalihaltigen Silicate zum Quarz = 2 : 1. Die Grundmasse schmilzt an den Kanten zum weifsen Email, wobei ungeschmolzene Stellen bleiben, die mit Kobaltsolution erhitzt blau werden.

A Quarzporphyr von Gallenbach. *B* Pinitporphyr von der Nordostseite der Yburg, beide analysirt von H. Risse. *C* Desgleichen vom Wasserfall am Edelfrauengrab; fein, violett und grünlichweifs gestreift, von muscheligem Bruch, derbe Partikelchen und Kryställchen von *Hornblende* und mikroscopische Blättchen von weifsem *Glimmer* aber keinen ausgeschiedenen Quarz und Feldspath sichtbar enthaltend; analysirt von Nefsler.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MnO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
A	77,64	12,57	0,90	0,34		Spuren		6,64	1,32	99,44
B	73,12	14,04	1,98	0,67		Spuren		8,98	0,92	99,71
C	74,46	13,38	2,65	0,22		0,24	2,68	5,19	1,32	100,14

Für *A* werden die wahrscheinlichen näheren Bestandtheile als 9,45 Kaolin, 43,57 Orthoklas und 46,42 Quarz berechnet, oder wenn man den Kaolin auf Orthoklas berechnet, aus dem er entstanden ist : als 1 Gew.-Th. Orthoklas gegen 1 Gew.-Th. Quarz im unverwitterten Gestein; für *B* 56,48 Orthoklas, 10,35 Kaolin und 32,88 Quarz, oder im frischen Gestein 1 Gew.-Th. Quarz gegen 2 Gew.-Th. Orthoklas; für *C* 44,93 Orthoklas, 10,71 Oligoklas, 9,06 Kaolin und 36,44 Quarz, oder 4 Gew.-Th. Quarz gegen 7 Gew.-Thl. Feldspathsubstanz.

Felsitporphyr.

Bei der Analyse von Fuſs (1) ergab ein Felsitporphyr von Lobejün:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO, NaO	HO	Summe
75,56	9,86	5,09	0,81	7,58	1,50	100,40.

Francis (2) fand einen quarzfreien Orthoklasporphyr von Rennås in Schweden zusammengesetzt aus:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	Summe
78,20	10,88	1,72	0,38	4,58	7,52	103,28

Porphyrit des südlichen Harzrandes.

A. Streng (3) bespricht im zweiten Abschnitt seines „Beitrages zur mineralogischen und chemischen Kenntniſs der Melaphyre und Porphyrite des südlichen Harzrandes" die Constitution derjenigen Gesteine, welche Er früher (vgl. Jahresber. f. 1858, 769) unter dem Namen „Melaphyr-Porphyr" aufgeführt hat und welche Er nach dem Vorgange von Lasius und Naumann (Letzterer hat den nachstehenden Namen in Seinem Lehrb. d. Geognosie, 2. Aufl., S. 600 für die *quarzfreien* Porphyre im Allgemeinen in Vorschlag und Anwendung gebracht) nunmehr als „Porphyrit" bezeichnet. Er vertheidigt darin Seine aus der chemischen Untersuchung geschöpfte Ansicht, daſs die in den Porphyriten der Umgebung von Ilfeld eingesprengten, an ihrer Zwillingsstreifung als triklinoëdrische Feldspathe erkennbaren Krystalle Labradorit seien, und nicht wie G. Rose vermuthete Oligoklas; auch betreffs der Grundmasse dieser Porphyrite müsse Er bei der Ansicht verharren, daſs sie vorzugsweise Orthoklas enthalte, wenn auch durch G. Rose festgestellt worden sei, daſs sie aus einem Gemenge mehrerer Mineralspecies bestände. Den von v. Richthofen gemachten Einwand, daſs bei dem Zusammenvorkommen von Orthoklas und Labradorit eher der erstere in Form von Einsprenglingen ausgeschieden werde, der letztere dagegen in der Grundmasse erscheine, erkennt Streng nicht an, weil man noch zu wenig Grund-

(1) Mittheilung von G. Rose in J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. S. 1052) S. 6. — (2) Desgl. S. 17. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIII, 87.

Porphyrit des südlichen Harzrandes.

massen porphyrischer Gesteine mikroscopisch und chemisch untersucht habe und ein Zusammenvorkommen von Orthoklas und Labradorit noch zu selten beobachtet worden wäre, als dafs man obigen Einwand als Regel hinstellen könne.

Alsdann theilt Streng Analysen von eckigen Einschlüssen des Porphyrits mit, welche von Naumann, indem Er solche für Bruchstücke von Melaphyr anspricht, als ein gewichtiges Argument zur Unterstützung der Ansicht, dafs der Porphyrit jünger als der Melaphyr sei, aufgeführt worden sind.

A Analyse des Porphyrits aus dem Bährethal, in welchem von Streng melaphyrähnliche Einschlüsse gefunden worden sind. Grundmasse braun, sehr hart; Feldspath darin schwachglänzend; ein zweiter Gemengtheil darin ist schwarz und glanzlos und giebt braunen Strich. Aufserdem sind einzelne Granatkrystalle und hie und da etwas Eisenglanz sichtbar. *B* Einschlufs in dem unter *A* beschriebenen Porphyrite, bestehend aus : 1) länglichen Krystallen eines weifsen Feldspaths ohne deutliche Streifung. Härte ist so gering, dafs er sich mit dem Messer ritzen läfst; Strich graulichweifs. Vor dem Löthrohr nicht schwer zum weifsen durchsichtigen Glase schmelzend. Mit Salzsäure behandelt tritt wegen Auflösung von kohlensaurem Kalk nach dem Abtrocknen mehr Glanz und krystallinisches Aussehen hervor; auch erkennt man alsdann noch eine dichte Grundmasse, die so weich ist, dafs sie sich mit dem Messer schneiden läfst. 2) Aus braunen, ganz dichten, wie Eisenoxydhydrat aussehenden Massen, die sich ähnlich wie ein im Porphyrit vorkommendes grünes Mineral, wenn dieses stark verwittert ist, verhalten. Die Umrisse ihrer Formen sind meist gradlinig. In gröfseren Massen fast schwarz aussehend, haben sie stets braunen Strich. Vor dem Löthrohr leicht zum schwarzen glänzenden Glase schmelzend. 3) Aus sehr kleinen, grauen, metallischen Punkten, wahrscheinlich Eisenglanz. — Das ganze Gestein hat ein kleinkörniges Gefüge, bräunlich- bis grünlichgraue Farbe und deutlichen Thongeruch. Mit Salzsäure braust es stark. *C* Einschlufs im Porphyrit von Neustadt (von Naumann gefunden). Ohne magnetische Theilchen, braust nicht mit Säuren, saugt Wasser rasch auf und riecht thonig. An dünnen Kanten undurchsichtig. Vor dem Löthrohr schmilzt es an dünnen Kanten nicht schwer zum weifsen Email, in welchem einzelne schwarze Punkte liegen. Es ist stark verwittert, jedoch lassen sich folgende Mineralien in ihm unterscheiden : 1) ein dunkelgrau bis schwarz gefärbtes, erdiges, mattes, mit dem Messer leicht schneidbares ohne sichtbare Spaltungsflächen, hie und da mit gradlinigen Umrissen. Strich hellgrau. Nach dem Be-

handeln mit Salzsäure bemerkt man Graphit darin, der die schwarze Färbung bewirkt. 2) Ein hellröthliches, sehr weiches, glanzloses, beinahe erdiges Zersetzungsproduct eines Feldspaths, noch mit Spuren von Spaltungsflächen. 3) Kleine dunkelgraue metallisch glänzende Punkte von Graphit oder Eisenglanz. 4) Seltener concentrisch strahlig angeordnete Krystallnadeln eines wenig glänzenden, hellgrauen Minerals, welches auch nach der Behandlung mit Salzsäure im Gesteine noch sichtbar ist. 5) Schwarze, matte, glanzlose Punkte.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	X *)	Summe	
A	63,45	16,05	7,39	4,56	1,52	3,32	2,66	1,67	0,71	—	101,33	
B	48,67	21,41	10,22	7,00	1,91	5,22	1,74	2,21	2,01	—	100,39,	sp. G. = 2,71
C	46,42	26,44	3,76	0,68	3,76	5,60	1,06	11,84	—	1,46	101,02.	

*) X = Graphit.

Streng knüpft an diese Analysen die Bemerkung, dafs *C* nach dem Wasser- und Graphitgehalt ein sehr stark zersetztes Gestein sein müsse, welches nicht dem Melaphyr angehöre, sondern wahrscheinlich eine Anhäufung von im Porphyrit ausgeschiedenen Mineralien darstelle. Ob der Einschlufs unter *B* etwas Aehnliches sei, wagt Er nicht zu entscheiden, theilt aber eine briefliche Notiz von Naumann mit, welcher zufolge Dieser für *B* den Character eines eingeschlossenen Gesteinsfragmentes wahrt.

Granit.

Der grobkörnige Granit eines 2½' mächtigen Ganges, welcher in der Nähe der Trinkhalle bei Baden die südöstlich einfallenden Uebergangsschiefer in nordsüdlicher Richtung durchsetzt und in dieser Streichungslinie am Wege zwischen dem Conversationshause und dem höher liegenden Rondel wieder zu Tage tritt, besteht aus blafs-grauem, schwach-glänzendem Quarz, grünlich-weifsem Kaliglimmer, unbestimmt begrenzten Partikelchen eines matten blaugrauen Minerals und fleischrothem Feldspath (vgl. Orthoklas, S. 993) von der Spaltbarkeit des Orthoklases. Das ganze Gestein wurde bei K. König's (1) Analyse zusammengesetzt befunden aus:

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
75,68	2,58	13,69	0,68	0,24	3,47	2,81	1,06	100,21.

(1) Beiträge zur Statistik der innern Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 48.

Granit.

Bunsen (1) analysirte *A* Granit vom Gotthardshospiz, mit grofsen weifsen Orthoklaszwillingen, feinkörnigem Quarz, wenig weifsem und schwarzem Glimmer, mit einzelnen Granaten und sehr sparsam vertheiltem Oligoklas. *B* Granit von Baveno. Orthoklas, fleischroth; Oligoklas, weifs; Quarz, graulich-weifs; Glimmer, schwärzlichgrün. *C* Granit von Elba. Orthoklas in grofsen, graulich-weifsen Krystallen; Quarz, graulich-weifs; Oligoklas, graulich-weifs, sparsam; Glimmer, dunkelgrau-grün, etwas verwittert, hin und wieder mit Turmalin. *D* Protogyn von Montanvert, Mont-Blanc, mit grau-weifsem Quarz, grofsen weifsen Orthoklaszwillingen, wenig mattem, grünlich-weifsem Oligoklas, dunkel-grünem, z. Th. etwas verwittertem Glimmer und grünlichem Talk. G. Rose (3) theilt Thaer's Analyse *E* des rothen Orthoklas, gelblichweifsen Oligoklas, Quarz und wenig dunkeln Magnesiaglimmer enthaltenden Granits (Granitits) von Warmbrunn in Schlesien mit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	70,79	16,63	—	2,53	—	1,62	0,68	3,69	6,32	0,43	102,69
B	74,82	16,14	—	1,52	—	1,68	0,47	3,55	6,12	—	104,30
C	67,49	17,33	—	3,46	—	1,68	1,17	5,24	2,73	2,14 *)	101,24
D	71,51	16,29	—	3,30	—	4,18	0,41	2,37	2,77	0,78	101,61
E	70,09	15,44	6,13	—	Spur	1,20	Spur	4,19	3,27	—	100,32

*) Glühverlust.

Im Zusammenhange mit Seinen Untersuchungen über die chemische Constitution der erzgebirgischen Gneusvarietäten hat Scheerer (2) auch zwei Granitvarietäten: *A* rothen, zur Stockwerksmasse von Altenberg gehörenden feinkörnigen Granit mit schwarzen Glimmerschüppchen, und *B* ziemlich grobkörnigen Granit von Bobritzsch mit weifsem und rothem Feldspath und nur wenig schwarzem Glimmer, beide von Rube analysiren lassen. Sie enthielten :

(1) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052), S. 66, Nachtrag Nr. 6, 38, 39, 40, 43. — (2) In der S. 1074 angef. Abhandl.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	75,39	—	12,73	3,00	Spur	0,09	0,35	4,64	1,54	1,17	98,91 *)
B	71,42	0,94	11,30	4,23	0,48	3,02	1,07	3,54	2,89	1,40	100,29.

*) Nebst 0,50 Kupferoxyd (Kupferkies?) und 0,09 Zinnoxyd (Zinnstein). Der Granit ist von feinen Zinnsteingängen durchschwärmt.

Melaphyre des südlichen Harzrandes.

A. Streng (1) hat, an Seine früheren Untersuchungen über die Melaphyrgesteine des südlichen Harzrandes (2) anschliefsend, und durch die Abhandlungen von Baentsch (3), Girard (4), G. Rose (5) und Naumann (6) über denselben Gegenstand veranlafst, einen ferneren Beitrag zur mineralogischen und chemischen Kenntnifs des Melaphyrs geliefert. Streng's Forschungen beziehen sich zunächst auf den feldspathigen Gemengtheil des Melaphyrs von Ilfeld, welchen G. Rose nach mikroscopischen Untersuchungen mehrerer Melaphyre und auf Grund des 54-56 pC. betragenden Kieselsäuregehaltes dieser Gesteine (während Labradorit nur 53 pC. davon enthält und dieser Gehalt durch Beimengungen von Augit oder Hornblende, sowie von Apatit und Magneteisen im Gesteine noch herabgedrückt wird) für Oligoklas angesprochen hat, dessen Kieselsäuregehalt von 64 pC. durch die anderen Gemengtheile leicht bis zu 54 und 56 pC. herabgebracht werden könne. Streng fand im frischen Melaphyr des Rabensteins einen wohlcharacterisirten Feldspath mit Zwillingsstreifung in Gestalt eines aus drei Individuen bestehenden und durch regelmäfsige Verwachsung gebildeten Krystallstockes, den er nach der chemischen Zusammensetzung (7) für einen kieselsäurereichen Labradorit hält, *gegen* welches Dafürhalten auch mit Naumann's Uebereinstimmung die morphologischen Verhältnisse, besonders das, die Zwillingsstreifung auf den Hauptspaltungsflächen erzeugende Ver-

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIII, 64. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 769. — (3) Ueber die Melaphyrgesteine des südlichen Harzrandes, Halle 1858. — (4) Jahrb. Min. 1858, 145. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XI, 280. — (6) Jahrb. Min. 1860, 1. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 996.

Melaphyre des südlichen Harzrandes.

wachsungsgesetz *nicht* sprächen. Sich beziehend auf die allgemein geltenden Ansichten über die Zusammensetzung der Melaphyre und auf das, wenn auch nur vereinzelte Vorkommen von Labradorit in dem Melaphyre von Ilfeld, glaubt Streng, daſs dieser Labradorit auch ein für die Grundmasse des Gesteines bezeichnender und in ihr allgemein verbreiteter Bestandtheil sei, indem Er später die aus G. Rose's Ansichten folgenden Bedenken gegen seine Meinung durch unten zu erörternde Interpretationen der Analysen zu heben sucht.

Dasjenige Mineral, welches bisher als der einzige *wesentliche* Gemengtheil der Ilfelder Melaphyre angesehen werden konnte, sei dasjenige, welches von Girard und Baentsch als *Augit*, von Streng zuerst als ein dem *Diallag* ähnliches Mineral, später jedoch, in Folge einer Analyse, für *Schillerspath* (1) angesprochen worden ist. G. Rose habe beide Ansichten zu vereinigen gesucht, indem er den Schillerspath als ein Product der Umwandlung aus Augit betrachtete, und Streng bestätigt diese Vermuthung durch das erkannte Vorkommen des Schillerspaths in unzweifelhaften Formen des Augits am Brinkenkopfe, wie solches auch in den Ilfelder und Leimbacher Melaphyren von Girard, Baentsch und G. Rose wahrgenommen worden ist. Er knüpft an dieses genetische Verhältniſs zugleich vorläufige Mittheilungen über die Bildung des *Serpentins* aus *Schillerspath* und die des *Schillerspaths* aus einem *bronzit-* und *hypersthenartigen Pyroxen* der Baste und des Radauberges im Harz, welchen Pyroxen er Protobastit nennt und welcher selbst aus der Umwandlung von eigentlichem *Augit* hervorgegangen sein soll (2).

An die kurze Betrachtung eines nur im Steinbruche des Rabensteines von G. Rose aufgefundenen, nicht be-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 799. — (2) Hierüber vgl. diesen Jahresber. S. 1037.

stimmbaren Minerals knüpft alsdann Streng die Besprechung einer ebenfalls schwierig zu bestimmenden Substanz, welche in den schillerspathreichen Melaphyrvarietäten der oberen Theile desselben Steinbruchs in Gestalt von mehrere Linien im Durchmesser haltenden Ausscheidungen angetroffen wird und *scheinbar* aus einer regellosen Anhäufung von Schillerspathpartien besteht, jedoch (nach der Analyse s. unbestimmtes Mineral in diesem Jahresber. S. 1012) ein Gemenge von Kalkcarbonat mit einem unbestimmten Silicat ist.

Melaphyre des südlichen Harzrandes.

Der Umstand, dafs Streng im Schillerspath vom Brinkenkopf Kupfer (1) gefunden hatte, bestimmte Ihn, dieses Metall sowohl im Muttergesteine jenes Schillerspaths, als auch in frischeren Melaphyren des Rabensteines aufzusuchen. In ersterem fand Er 0,24 pC. Kupferoxyd (2), in letzteren aus 2,5 Grm. Gestein so wenig, dafs es nicht mehr quantitativ bestimmt werden konnte, jedoch mit Ammoniak und Blutlaugensalz noch deutlich reagirte.

Quarz kommt in den Ilfelder Melaphyren theils in Mandelsteinen vor, theils jedoch in einer Weise, bei der die Annahme einer mandelsteinartigen Ausscheidung nicht mehr gerechtfertigt ist.

Streng analysirte zur Vergleichung mit dem Melaphyre von Ilfeld einen solchen aus der Gegend von Hettstädt und Leimbach. Ein Stück von sehr frischem Aussehen, aus der Kupferschiefergrube bei der Hütte Gottesbelohnung zwischen letzteren beiden Ortschaften stammend, hatte eine dichte, graulichschwarze, mit dem Messer leicht ritzbare Grundmasse von unebenem Bruche. In ihr lagen viele säulenförmige, kreuzweise durchwachsene Kryställchen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 799. — (2) Das Gestein wurde mit kohlens. Natron aufgeschlossen, nach der Lösung in Salzsäure und Abscheidung der Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der geringe schwarze Niederschlag wurde abfiltrirt, bei Luftzutritt anhaltend geglüht und darauf gewogen.

Melaphyre des südlichen Harzrandes.

mit Einem vorherrschenden Blätterdurchgange, während ein zweiter, darauf rechtwinkeliger, undeutlicher ist. Die Substanz dieser Kryställchen ist so wenig hart, daſs sie sich leicht mit dem Messer ritzen läſst; die Farbe derselben ist dunkel-, der Strich hellgrün, der Glanz schwach fettartig. An einzelnen dieser Krystalle haben G. Rose und Baentsch die *Augitform* erkannt. Streng hält sie sowohl nach ihren physikalischen Eigenschaften für identisch mit dem, im Ilfelder Melaphyr auftretenden Schillerspath, als auch dem chemischen Bestande nach, weil die Zusammensetzung des ganzen Gesteins im Wesentlichen mit der der Ilfelder Melaphyre, bis auf geringe Differenzen im Kieselsäure- und Kaligehalt, der bei jenem etwas geringer ist, übereinstimmt.

Bei Streng's Analyse des Melaphyrs aus der Kupferschiefergrube bei der Hütte Gottesbelohnung wurde gefunden : *A* direct, *B* nach Abzug von CO_2 und HO auf 100 berechnet; spec. Gew. = 2,697 bei 10° C.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
A	52,07	15,48	2,45	6,39	6,96	8,41	0,83	2,11	3,72	0,77	99,19
B	54,99	16,34	2,59	6,75	7,35	8,88	0,88	2,22	—	—	100,00.

Aus den bisherigen Untersuchungen über die Melaphyre des südlichen Harzrandes resumirt Streng, daſs solche wahrscheinlich wesentlich bestehen : 1) aus einem feldspathigen Antheil von labradoritartiger Zusammensetzung, 2) aus Schillerspath und 3) aus Magneteisen, und discutirt die Frage : ob es mit Zugrundelegung der chemischen Zusammensetzung dieser Gemengtheile möglich sein würde, die Quantitäten derselben im Melaphyre zu berechnen? Indem Er diese Frage vorerst mit Nein beantwortet, macht Er gleichzeitig auf die Hindernisse aufmerksam, welche einer solchen Berechnung entgegenstehen. Nämlich 1) trete in allen Durchschnittsanalysen der frischen Melaphyre des südlichen Harzrandes ein Gehalt an *Kali* so auffallend hervor, daſs man auf das Vorhandensein eines noch nicht in ihnen nachgewiesenen

Melaphyren des südlichen Harzrandes.

kalireichen Minerals schliefsen müsse. In den weiter vorgeschrittenen Verwitterungsproducten des Gesteins sei sogar der Kaligehalt zuweilen gröfser, als im frischen Gestein, welche Erscheinung in der Zersetzung eines kaliärmeren Silicats, etwa des Labradorits, ihren Grund haben könne, welcher sich bei der Zerlegung, da vorzugsweise Kalk, Magnesia und Natron ausgeschieden werde, mit Kali anreichere. 2) Gäbe es keinen völlig unveränderten Melaphyr mehr, da selbst die am meisten frisch aussehenden Varietäten desselben *Kohlensäure* und *Wasser* enthielten, kleine, mit *kohlensaurem Kalk* und *Kieselsäure* erfüllte Blasenräume und ihren augitischen Gemengtheil als mehr oder weniger vollständig ausgebildeten *Schillerspath* führten. Unter solchen Bedingungen sei es auch nicht wahrscheinlich, dafs der als wesentlicher Gemengtheil des Gesteins vorausgesetzte Labradorit, der so leicht verwittere, noch von der Zusammensetzung wäre, welche die Analyse der frischen, eingesprengten Krystallgruppe ergeben habe.

Um jedoch an die Differenzen zwischen der *gefundenen* Durchschnittszusammensetzung und der *berechneten* Zusammensetzung des Gesteins weitere leitende Betrachtungen über die wahre Constitution der Melaphyre knüpfen zu können, führt Streng mit Zugrundelegung seiner Analysen des *Schillerspaths* und des *Labradorits* eine Rechnung in der Weise an einem früher von Ihm untersuchten Melaphyr vom oberen Ende des Fabrikgrabens im Bährethal (1) aus, dafs nach Abzug des kohlensauren Kalks die Menge des Schillerspaths aus dem Magnesiagehalt, die Menge des Labradorits aus dem Thonerdegehalt und die des Magneteisens aus dem Eisenoxydulgehalt des Gesteins gefunden und von der Durchschnittsanalyse abgezogen wurde. Der Unterschied (die speciellere Ausführung der Rechnung auf S. 82 der cit. Abh.) bestand aus einer grö-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 776.

Melaphyre des südlichen Harzrandes.

fseren Menge von *Kieselsäure* und geringen Mengen von Kalkerde und Kali, in Verhältnissen, in welchen sie kein einfaches Mineral bilden können. Den Ueberschufs an Kalkerde im Gesteine deutet Streng als Augitresten angehörig, welche noch nicht in Schillerspath ungewandelt sind. Die Kieselsäure aber sei, worauf auch die stellenweise grofse Härte des Gesteins und der gröfsere Kieselsäuregehalt der weniger frischen Gesteinsvarietäten deute, als *freie* Kieselsäure zu betrachten, welche das Gestein durchdringe und sich nur in Blasenräumen oder auf Spalten *erkennbar* absetze.

Einem Ueberschufs an Kieselsäure weiche man auch dann nicht aus, wenn man in obiger Berechnung der Gesteinszusammensetzung an Stelle des Labradorits einen normalen Oligoklas mit dem Sauerstoffverhältnifs 1 : 3 : 9 einführe.

Streng stellt sich nun noch die Möglichkeit vor, dafs die von G. Rose bei einer mikroscopischen Untersuchung der Ilfelder Melaphyre gefundenen rechtwinkeligen Prismen, welche Dieser nach der chemischen Durchschnittszusammensetzung des Gesteins als einen triklinoëdrischen Feldspath interpretirt, Orthoklas sein könnten, dessen Quantität Er aus der Kalimenge der Analyse berechnet, während Er den Rest der Thonerde als dem Labradorit angehörig betrachtet. Trotzdem bleibt immer noch ein beträchtlicher Rest von Kieselsäure, der selbst dann noch nicht unterzubringen ist, wenn man unter den eben entwickelten Voraussetzungen anstatt des Labradorits Oligoklas annimmt. Es wird ferner noch die Frage aufgeworfen, ob dieser Ueberschufs von Kieselsäure ursprünglich, im frischen Gestein an dessen Zusammensetzung Theil genommen habe, oder ob er erst durch später eingetretene Umwandlungsprocesse in diesem entstanden sei? Diese Frage sucht Streng durch folgende Speculationen zu erledigen.

Im Gesteine kommt kohlensaurer Kalk als solcher und auch freie Kieselsäure vor, zwei Körper, die ihr Dasein in

Melaphyre des südlichen Harzrandes.

dieser Form wahrscheinlich der Zersetzung von Augit zu danken haben, weil dieser, wenn er in Schillerspath übergeht, Kalk- und Kieselerde verlieren mufs. Rechnet man demnach diesen Kalk und diese Kieselerde dem Schillerspath hinzu, so mufs dieser die Zusammensetzung des Augits wiedergeben. Da eine solche Rechnung, wegen mangelnder Kenntnifs der Menge freier, im Gestein verbreiteter Kieselsäure nicht direct ausführbar ist, so sucht Streng auf indirectem Wege durch folgende Deutung der Durchschnittsanalyse, von welcher übrigens der kohlensaure Kalk nicht in Abrechnung gebracht worden ist, zum Ziele zu gelangen. Zieht man von der Durchschnittsanalyse zunächst die aus dem Kaligehalte des Gesteins berechnete Orthoklas- und die aus dem Natrongehalte gefundene Labradoritmenge ab, so erhält man einen Rest, welcher basischer als ein Bisilicat ist und welchen man als ein Gemenge von Augit und Magneteisen ansehen kann. Nimmt man ferner für die Constitution dieses *Augits* so viel Eisenoxydul, dafs das Sauerstoffverhältnifs von Basis zur Säure das von 1 : 2 wird, so bleibt noch etwas Eisenoxydul für das Magneteisen übrig. Auf diesem Wege gelangt Streng zu dem Resultat, dafs das Gestein ursprünglich gerade aufgehend aus etwa 50 Gewthln. Labradorit, 32 Gewthln. Augit, 12 Th. Orthoklas und 3 Th. Magneteisen bestanden haben könne, und dafs der Labradorit, trotz des bedeutenden Kieselsäuregehaltes des Gesteins, unter Annahme der gleichzeitigen Existenz von Orthoklas, die auch bei den Harzer Diabasen vom Polsterberge bei Clausthal nachgewiesen worden sei, als ein wesentlicher Gemengtheil der Melaphyre betrachtet werden dürfe. Auch in den schwarzen Porphyren von Elbingerode auf dem Harz käme trotz eines Kieselsäuregehaltes von 55-58 pC. Labradorit ganz unzweifelhaft vor.

Etwaigen Einwendungen bezüglich einer gewissen Willkür, die darin gefunden werden könne, dafs man dem *Augit* einen Theil des Eisenoxyduls hinzugerechnet

habe, während doch der, aus dem Augit hervorgegangene Schillerspath so arm an Eisen ist, sucht Streng durch einen Hinweis auf die Bischof'sche Ansicht zu begegnen, dafs Magneteisen aus der Zersetzung des Augits hervorgehe. Es sei deshalb sogar wahrscheinlich, dafs ein Theil, vielleicht auch der gesammte Gehalt an Magneteisen mit dem Kalk des kohlensauren Kalks im Gesteine und der freien Kieselsäure plus dem Schillerspath in ihrer Vereinigung den ursprünglich im Melaphyr vorhanden gewesenen *Augit* constituirt hätten. Der so aus der Rechnung sich ergebende Augit sei übrigens ungewöhnlich kalkarm. Dieses komme daher, dafs bei der Berechnung der Procefs der Umwandlung des Augits in Schillerspath nicht vollständig berücksichtigt worden wäre, welcher ja wesentlich in einem Austausch der Kalkerde gegen Magnesia (1) bestehe. Wolle man der wahren ursprünglichen Zusammensetzung des Augits und somit auch der des Gesteins selbst noch näher kommen, so müsse man demselben noch etwas *Kalk* hinzufügen und dafür eine diesem Kalk äquivalente Menge *Magnesia* in Abzug bringen. Dadurch gelange man zu einer Gesteinsmischung, welche noch viel vollkommener den von der Bunsen'schen Theorie geforderten Zahlen entspräche, als die *früher* von Streng angenommene Durchschnittszusammensetzung der Ilfelder Melaphyre.

Quarzfreier Orthoklas-Porphyr. (Minette.)

Bunsen (2) hat einen gangförmig auftretenden, leicht schmelzbaren quarzfreien Orthoklas-Porphyr von Mittershausen im Odenwald, mit feinkörniger, röthlichbrauner Feldspathmasse, grünlichschwarzen Glimmerblättchen, einzelnen Quarzkörnern und etwas Kies, analysirt; er fand :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
51,64	14,12	9,55	6,13	6,17	3,47	2,38	4,33	3,09	100,98.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1037. — (2) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052), Anhang S. 67, Nr. 3.

Pyroxen-Andesit.

Nach Rammelsberg's Mittheilungen (1) ergab Sackur's Analyse des Pyroxen-Andesits (2) vom Chimborazo (aus 17916 Fuſs Höhe) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
60,69	16,90	8,67	7,47	1,47	1,61	2,90	0,55	100,26.

*) Glühverlust.

Trachydolerit des Siebengebirges.

M. Deiters (3) untersuchte vier Gesteinsvarietäten des Siebengebirges in der Absicht, um für die Beurtheilung ihrer Stellung zwischen den Trachyten und Basalten jenes Gebirges, welche bisher petrographisch nicht präcisirt werden konnte (4), die chemischen und mineralogischen Grundlagen zu liefern.

Das Gestein von der Löwenburg (*A*), von G. vom Rath (5) als schwarzer Trachyt bezeichnet worden, besitzt eine stahlgraue bis schwarze Grundmasse, in welcher zahlreiche lange Hornblendenadeln und einzelne kleine Augitkörner, ferner weiſse, tafelartige, kleine Krystalle eines Feldspathes und einzelne Magneteisenkörner zerstreut liegen. Unter dem Mikroscop (6) wurde der Feldspath, welcher sowohl die Grundmasse zusammensetzt, als wie er in Gestalt von Einsprenglingen erscheint, wegen der Zwillingsstreifung, als triklinoëdrisch (Oligoklas oder Labrador) erkannt. Auſser oben genannten Mineralien wurde noch Olivin entdeckt und ein vereinzelt auftretendes, schneeweiſses, faseriges, wahrscheinlich zeolithartiges Mineral. Das Gestein brauste mit Salzsäure nicht. Chlorwasserstoff zersetzte von ihm 25,122 pC., von denen wieder 29,47 pC. aus Kieselsäure bestanden.

Das Gestein vom Gipfel des nördlichen *Scheerkopfes* (*B*) kommt plattenförmig abgesondert vor, braust nicht mit Salzsäure, wird aber von dieser zu 52,22 pC. zersetzt. Der zersetzte Antheil enthält 35,78 pC. Kieselsäure.

Das Gestein vom Bolvershahn (*C*) hat äuſserlich Aehnlichkeit mit dem bekannten Anamesit von Steinheim, und in Beziehung auf Ver-

(1) In J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. S. 1052), S. 35, Nr. 19. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1052. — (3) Inauguraldissertation : De connexu inter trachyten et basalten etc. Bonnae MDCCCLXI, deutsch bearbeitet in Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIII, 99; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 190; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 465. — (4) Hierüber vgl. Jahresber. f. 1852, 949. — (5) Ein Beitrag zur Kenntniſs der Trachyte des Siebengebirges, S. 31; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 809. — (6) Die mikroscopische Untersuchung wurde mit möglichst durchsichtig geschliffenen Gesteinsplatten angestellt.

witterung und pfeilerförmige Absonderung mit dem Wolkenburger Trachyt. Es stammt aus dem südlichen Steinbruche jenes Berges, ist dicht, besitzt eine dunkelgraue Grundmasse, welche von theils nadelförmigen glasglänzenden, theils blätterigen, metallischglänzenden Mineralausscheidungen durchsetzt ist. Es enthält einzelne sphäroïdische Partien von Hornblende, braust mit Salzsäure schwach und giebt an diese 49,46 pC. lösliche Bestandtheile ab, welche 27,81 pC. Kieselsäure enthalten.

Das Gestein vom Hummerich (*D*) ist säulenförmig abgesondert, von grauer und graulichweifser Grundmasse, in welcher zahlreiche Feldspathtafeln (oft über 1 Linie lang) und Hornblendeausscheidungen liegen. Es stammt aus einem nordöstlich gelegenen verlassenen Steinbruch, braust schwach mit Salzsäure und verliert durch diese 43,80 pC. lösliche Bestandtheile, die 28,12 pC. Kieselsäure enthalten.

Die mikroscopischen Bilder von *B*, *C* und *D* sind dem von *A* sehr ähnlich, nur fehlten bei *D* grüne Augitkrystalle. Zur Bestimmung der Kieselsäure wurden die Gesteine mit kohlensaurem Kali-Natron (*a*), zur Bestimmung der Alkalien aber mit Fluorammonium (*b*) aufgeschlossen. Alle vier Gesteinsvarietäten wirkten auf den Magnet.

		Sp. G.	SiO_3	PO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Sauerstoffquotient.
A	a	2,789	54,73	Spur	19,30	7,47	Spur	3,44	0,89	—	—	2,50		
	b		54,73 *)	Spur	19,26	8,00	Spur	4,22	0,14	4,68	6,78	2,50 *)	100,31	0,563
B	a	2,795	49,58	Spur	20,67	11,57	Spur	7,13	4,94	—	—	0,42		
	b		49,58 *)	Spur	19,62	13,00	Spur	8,89	3,78	3,03	2,46	0,42 *)	100,78	0,673
C	a	2,579	54,86	Spur	11,33	11,28	Spur	6,90	2,35	—	—	3,59		
	b		54,86 *)	Spur	11,25	11,89	Spur	7,01	2,06	8,71		3,59 *)	99,37	0,455
D	a	2,808	52,52	Spur	19,02	9,79	Spur	6,91	0,40	—	—	0,45		
	b		52,52 *)	Spur	20,00	8,18	Spur	6,20	0,20	4,61	6,80	0,45 *)	100,96	0,593.

*) Uebertragen.

Deiters hält nach diesen Ergebnissen jene vier Gesteinsvarietäten für *Trachydolerit*. In Beziehung auf Seine kritischen Bemerkungen über die Ansichten, welche sich bisher über die Zusammensetzung und Bildung der neueren krystallinischen Gesteine geltend gemacht haben, sowie auf die Art die analytischen Resultate zu deuten, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Hypersthenit.

Bunsen (1) hat den grobkörnigen braunen Hypersthen- und grau-weifsen Labradorit führenden Hypersthenit

(1) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052) S. 40, Nr. 8.

A aus einem Gange bei Penig in Sachsen analysirt. G. Werther (1) einen dem Rothliegenden angehörenden mittelkörnigen, grünlich-braunen von Tabor bei Gitschin in Böhmen mit grünlich-weiſsem Labradorit und dunkelgrünem Augit *B*, ferner einen ähnlichen etwas feinkörnigeren und brauneren von Stransko bei Liebstadl *C*. Einen graugrünen krystallinisch-mittelkörnigen, sehr schwach magnetischen des Rothliegenden *D*. Er enthält deutlichen triklinometrischen Feldspath und stammt von Hrabacow bei Starkenbach. Einen ganz frischen aus dem Eisenbahndurchschnitt des Woleschkathales zwischen Semil und Kostialow bei Poric. Er gehört dem Rothliegenden an, ist feinkrystallinisch, dunkelgrau ins Grünliche, mit Säuren brausend von kleinen überall befindlichen Kalkspathmassen, kaum magnetisch und mit brauner Verwitterungsrinde *E*:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	49,90	16,04	7,81	14,49	10,08	0,55	1,68	1,46	102,01
B	49,97	—	—	—	—	—	—	—	—
C	56,20	15,26	13,40	9,50	3,21	—	—	—	—
D	51,98	16,27	13,53	7,34	5,85	3,30	1,20	2,71	102,18
E	54,14	18,06	9,64	—	—	—	—	—	—

Timazit.

Breithaupt (2) nennt ein am Gamsigrad in Serbien anstehendes Gestein Timazit (3). Es besteht aus einer meist aschgrauen, seltener grünlichgrauen bis grünen felsitischen Grundmasse, deren Feldspath triklinoëdrisch und labradorähnlich ist. Darin liegen porphyrartig: 1) ein weiſser triklinoëdrischer Feldspath mit trübem Kern (Mikroklin?) und klarer Hülle (Tetartin?); 2) Gamsigradit (4). 3) Glimmer in sechsseitigen Tafeln von brauner Farbe. 4) Magneteisenstein in feinen Körnern und 5)

(1) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052) Nachtrag S. 68, Nr. 7a-7d. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 51. — (3) Gamsigrad soll das *Timacum minus* der Römer sein. — (4) Vgl. oben S. 986.

Schwefelkies in sehr kleinen aber deutlichen Hexaëdern. Nach Breithaupt gehören auch die ungarischen und siebenbürgischen Trachyte und trachytischen Porphyre zum Timazit.

Basalt.

Mittheilungen Rammelsberg's (1) zufolge analysirte Kittredge einen Basalt *A* vom grofsen Winterberge in Sachsen und Köhler einen von Petschau in Böhmen *B*, letzterer ist reich an Olivin. *a* ganzes Gestein, *b* in Säuren lösliches, *c* darin unlösliches.

		SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	PO_5	CuO	Summe
A	a	43,24	12,99	7,64	3,44	10,96	6,10	1,15	0,16	0,65	1,80	—	88,13
	b	30,96	12,09	18,11	8,15	8,96	9,91	2,04	0,35	1,58	4,27	—	96,37
	c	52,21	13,66	—	17,90	12,43	3,32	0,48		—	—	—	100,00
B	a	45,06	13,46	3,84	8,54	11,50	10,58	1,21	2,49	1,50	—	0,15	98,33
	b	34,16	13,66	4,79	2,16	7,13	14,85	2,66	1,44	3,30	—	0,34	84,49
	c	54,22	13,31	3,05	2,91	15,18	6,99	3,37		—	—	—	99,03.

Für *A* berechnet Roth 11,08 pC. Magneteisenstein u. 3,93 pC. Apatit, für *B* 3,16 pC. Magneteisenstein.

Dolerit.

Nach Bunsen (2) enthält der grünlich-graue, schwach magnetische, mit etwas dunklem Glimmer und kleinen weifsen Labradoritkörnern gemengte Dolerit von der Sierra Nevada in Nord-Amerika (zw. 38°-41° N. Br.) :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
51,54	17,26	12,09	10,75	9,19	0,20	1,38	102,41.

Leucitophyr.

Bunsen (3) hat Leucitophyr von verschiedenen Orten des Albaner Gebirges analysirt.

A von oberhalb Frascati am Wege nach Tusculum. Grau, porös, feinkörnig, schwach magnetisch, nur mit deutlich sichtbarem Augit. *B* von Capo di bove, feinkörnig, dunkelgrau, schwach magnetisch, mit gröfseren Krystallen von Leucit und Nephelin, und mit Zeolithen in Drusenräumen. *C* von der Rocca di Papa am Campo d'Annibale; mit

(1) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052) S. 46, Nr. 17; 47, Nr. 21; 49, dieselbe Nr. — (2) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052) S. 43, Nr. 38. — (3) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052), Nachtrag, S. 67, Nr. 17, 18, 19 u. 20.

sichtbarem Nephelin, Augit, etwas Glimmer und Apatit. *D* vom Lago di Nemi; feinkörnig, grünlichgrau, mit sichtbarem Leucit, Nephelin und seltenen Glimmerblättchen, in zahlreichen kleinen Drusenräumen Zeolith.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO*)	Summe
A	45,83	16,76**)	12,58	9,16	2,81	6,18	2,26	4,95	100,00
B	45,93	18,72	10,68	10,67	5,67	6,83	1,68	0,59	100,67
C	47,83	18,96	10,91	11,76	5,40	3,33	2,02	0,72	100,93
D	47,93	17,36	9,57	12,03	5,97	5,32	3,73	1,14	100,05.

*) Glühverlust. — **) Differenz.

Diabas.

F. Sandberger (1) beschreibt ein von K. Hofmann analysirtes diabasartiges Gestein, welches nicht anstehend, nur in zerstreuten, nahe bei *Ebersteinburg* in der Gegend von Baden bis an die westlichen Muschelkalkbrüche im Fichtenthale herab auf den Feldern liegenden grofsen Blöcken gefunden wird. Es besitzt eine fast dichte schwärzlich-grüne Grundmasse mit porphyrartig eingewachsenen, an der parallelen Zwillingsstreifung erkennbaren Oligoklaskrystallen, wird von Salzsäure zum Theil zersetzt und entwickelt, mit Essigsäure behandelt, Kohlensäure, welche von erkennbarem eingemengtem Kalkspath herrührt. Andere Varietäten enthalten graulichen oder röthlichen Oligoklas und schwärzlich-grünen, orthodiagonal sehr deutlich spaltbaren Augit, welcher zuweilen von einem stärker glänzenden Saume von dunkel schwarz-grüner Hornblende umgeben ist. Diese führen seltener kleine Blättchen von braunem Glimmer. Die erstere Varietät ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
53,65	16,44	7,37	0,12	4,78	5,99	3,70	6,18	2,50	0,57	101,25.

Diese Gesteine enthalten aufser oben genannten Mineralien noch *Schwefelkies* in mikroscopisch kleinen Krystallen, aber in unbedeutender Menge.

Bunsen (2) fand in einer mit Säuren nicht brausenden Varietät desselben Gesteins :

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 50. — (2) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052) Nachtrag S. 68, Nr. 9.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
58,71	12,28	11,64	5,59	4,24	2,92	2,89	1,75	99,28.

Gabbro.

Der Gabbro von Wurlitz im Fichtelgebirge mit grauweifsem Saussurit und grünem Diallag *A*, und ein ähnlich zusammengesetzter zwischen Martinsbruck und Remus im Innthal *B* ergab bei Bunsen's (1) Analyse :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	48,25	12,44	17,87	—	11,84	8,60	0,27	0,98	1,84	101,59
B	51,35	19,82	—	14,91	3,51	4,14	2,52	3,69	—	99,98.

Kinzigit.

Das Gemenge von rothem *Granat, Glimmer* und einem *triklinoëdrischen Feldspath* (Oligoklas), welches auf Gängen im primitiven Gneusgebirge, z. B. bei Wittichen im Kinzigthale (Schwarzwald), bei Auerbach an der Bergstrafse u. a. O. vorkommt, betrachtet H. Fischer (2) als selbstständige Gebirgsart und bezeichnet diese als Kinzigit.

Foyait.

Blum (3) beschreibt unter dem Namen Foyait ein dem Syenit ähnliches Gestein, welches in dem Gebirge Monchique (Algarvien in Portugal) die Berge Foya und Picota zusammensetzt und welches wesentlich aus vorwaltendem Orthoklas in Verbindung mit Eläolith und Hornblende besteht. Accessorisch wurde darin Titanit, hexagonaler tombakbrauner Glimmer, Magneteisenstein und Schwefelkies gefunden. Das Gestein kommt grob- bis feinkörnig wie auch porphyrartig ausgebildet vor.

Gneus des sächs. Erzgebirges.

Th. Scheerer (4) hat, angeregt durch H. Müller's Erfahrung, dafs die von Diesem unterschiedenen rothen und grauen Varietäten des erzgebirgischen Gneuses (5) bezüglich des Erzadels der in ihnen aufsetzenden Gänge sich wesentlich verschieden verhalten (6), umfassende che-

(1) In J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052) *A*) S. 39, Nr. 3 und *B*) Nachtrag S. 68, Nr. 8. — (2) Jahrb. Min. 1861, 641; auch Jahrb. Min. 1860, 796. — (3) Jahrb. Min. 1861, 426; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 556. — (4) In der S. 1000 bei Defrance's Glimmer-Analyse bereits angef. Abhandl. Scheerer's. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1856, 895. — (6) Vgl. Jahrb. Min. 1850, 592. Die Gänge im grauen Gneus führen Silber-, Blei-, Zink-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelerze; die im rothen : Eisen- und Manganerze in bauwürdigen Massen.

Gneus des sächs. Erzgebirges.

misch-geologische Untersuchungen dieser Gesteine angestellt. Diese sollten über die Frage entscheiden: ob dieselbe Gesteinsvarietät in ihrer ganzen Ausdehnung wesentlich dieselbe chemische Zusammensetzung beibehalte; ob der rothe von dem grauen Gneus in seiner chemischen Constitution sich bestimmt unterscheide; ob dieselbe chemische Constitution auch dieselben petrographischen Beschaffenheiten bedinge, und welches die mineralogische Zusammensetzung der beiden Gneusvarietäten sei. Aufserdem suchte Er die von Beust ausgesprochene Meinung zu begründen, dafs die Erzführung der Gänge des grauen Gneuses von der besonderen chemischen Constitution des Nebengesteines abhänge. Zwischen die beiden genannten Gneusvarietäten reiht Scheerer noch eine von mittlerer Beschaffenheit ein. Die Analysen ergaben:

A Grauer Gneus. *1 a* aus dem Klemm'schen Steinbruch von Kleinwaltersdorf bei Freiberg; enthaltend weifsen Feldspath, Quarz und schwarzen Glimmer, die Proben frisch und aus wenigen Fufsen unter der Erdoberfläche genommen. *1 b* dasselbe Gestein von gleicher Beschaffenheit. *2*) grauer Gneus aus dem Kleinschirmaer Walde zwischen Freiberg und Oederan. Derselbe wurde früher bereits (Jahresber. f. 1856, 896. G) von Quincke analysirt. *3*) aus dem Ludwigschacht der Grube Himmelfahrt bei Freiberg, 300 Fufs unter der Erdoberfläche. *4*) aus dem Abrahamer Kunst- und Treibschacht, Himmelfahrt, aus 1708 Fuß Tiefe. *5*) grobflaseriger, schwarzer Gneus, 300 Lachter nordöstlich vom Mundloche des Michaelisstollen bei Freiberg. *6*) kleinkörniger Gneus mit lichterem Glimmer aus dem Steinbruche am Brechhausberge bei Gahlenz (Borstendorfer Gneus). *7*) Müdisdörfer Gneus, vom schwarzen Teich bei Deutsch-Einsiedel; jüngere Abtheilung des grauen Gneuses. *8*) Drehfelder Gneus, von der Emanueler Wäsche, am rechten Gehänge des Muldenthales, nördlich von Freiberg. Grobflaseriger Augengneus, mit rothem und weifsem Feldspath. *B Mittlerer Gneus.* *9*) Vom Michaelisstollen; Mundloch am rechten Muldenufer, granitisch, kleinkörnig. *10*) Lengefelder Gneus, zwischen Seiffen und Heidelberg, ähnlich dem vorigen. *11*) Reifländer Gneus, langstängelig. *C Rother Gneus.* *12*) Von Klein-Schirma bei Freiberg, bestehend aus fleischrothem bis bräunlichrothem Feldspath, graulich- bis milchweifsem Quarz und lichtgraugelbem bis rauchgrauem, kleinschuppigem Glimmer. *13*) aus der Gegend des Michaelisstollen-Mundloches, stock- und gangförmige Massen im grauen Gneuse bildend, wie der vorige, der Glimmer nur etwas dunkler. *14*) aus der Gegend zwischen Leubsdorf und Eppendorf bei Oederan. Der

Gneus des sächs. Erzgebirges. Feldspath darin meist weifs, wenig davon roth. Structur kleinkörnig, granitisch.

1a, *4* und *12* wurde von Scheerer; *2* von Richter; *1b*, *3*, *5* bis *9*, *13* und *14* von Rube; *10* von Kropp und *11* von Merbach analysirt.

		SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	*1a*	65,32	0,87	14,77	3,33	3,08	0,14	2,51	2,04	4,78	1,99	1,01	99,84 [2]
A	*1b*	65,06	1,11	15,11	[1]	6,80	Spur	3,50	1,30	4,91	1,11	1,06	99,96
A	2	66,42	[1]	14,76	„	7,50	—	2,20	1,80	3,52	1,75	1,85	99,80
A	3	64,83	1,38	14,50	„	6,32	0,58	4,65	1,41	5,07	0,93	0,92	100,59
A	4	65,64	0,86	14,98	2,62	3,50	0,18	2,04	2,08	3,64	2,56	1,18	99,28 [3]
A	5	64,17	1,60	13,87	[1]	6,40	Spur	2,74	2,21	5,25	2,38	1,01	99,63
A	6	64,70	1,18	14,09	„	6,03	Spur	3,11	2,17	4,09	2,20	1,48	99,05 [4]
A	7	64,90	1,45	15,70	„	6,27	Spur	2,27	2,00	2,79	3,18	1,90	100,46
A	8	64,22	1,30	14,84	„	6,94	Spur	3,20	2,56	3,98	2,82	1,01	100,37
B	9	68,89	0,52	12,74	„	6,74	Spur	2,61	2,44	2,23	2,00	1,36	99,53
B	10	70,20	0,72	14,04	„	6,84	—	2,03	0,80	2,98	0,91	1,67	100,19
B	11	69,70	0,45	13,25	„	7,15	0,40	2,24	0,68	4,01	1,30	1,10	100,28
C	12	75,74	—	13,25	1,24	0,72	0,08	0,60	0,39	4,86	2,12	0,89	99,89
C	13	74,87	Spur	14,12	[1]	2,27	0,25	1,13	0,17	3,29	2,55	0,82	99,47 [5]
C	14	76,26	?	13,60	„	2,41	Spur	0,66	0,26	3,75	2,56	0,94	100,44

[1] Nicht bestimmt. — [2] Nebst 0,09 Schwefelkies, 0,13 Magnetkies, 0,002 Kupfer und 0,0015 Blei; aus gröfseren Gneusmengen besonders bestimmt. — [3] Nebst [illegible] Schwefelkies, Spur Kupfer, Ceroxyd und Yttererde. — [4] Nebst 0,46 Kupferkies. — [5] Nebst Spur Kupferoxyd.

Für den grauen Gneus berechnet Scheerer das Sauerstoffverhältnifs von (RO) : R_2O_3 : (SiO_3 + TiO_2) = 1 : 2 : 9, entsprechend der Formel : 3 [(RO), SiO_3] + 2 [R_2O_3, 3 SiO_3]; für den rothen : 1 : 3 : 18, entsprechend der Formel : (RO), 2 SiO_3 + R_2O_3, 4 SiO_3 oder 2 (RO), 3 SiO_3 + 2 R_2O_3, 9 SiO_3 (1). Aufserdem hat Er an einer gröfseren Anzahl anderer erzgebirgischer Gneusproben vermittelst der Schmelzprobe (2) ermittelt, dafs rothe und graue Gneuse sich leicht an der Verschiedenheit ihres Kieselsäuregehalts

(1) (RO) im Sinne der Scheerer'schen Theorie des polymeren Isomorphismus, 3 HO = 1 RO. — (2) Durch Zusammenschmelzen des Silicatgesteins mit trockenem kohlens. Natron, wobei eine der Kieselsäure äquivalente Menge von CO_2 entweicht und aus dem Gewichtsverlust bestimmt wird (vgl. Jahresber. f. 1860, 142).

Gneus des sächs. Erzgebirges.

erkennen lassen. Mit der Silicirungsstufe der Gneusvarietät steht die ihres Glimmers in dem Zusammenhang, dafs in dem allgemeinen Formelschema (welches das Sauerstoffverhältnifs von $[(RO) + R_2O_3] : SiO_3$ ausdrücken soll) *der atomistische Kieselsäuregehalt des Glimmers* = $^1/_3$ *vom atomistischen Kieselsäuregehalt des zugehörigen Gneuses ist.*

Bezüglich der mineralogischen Zusammensetzung findet Scheerer für den normalen grauen Gneus: 25 pC. Quarz, 45 Orthoklas, 30 Glimmer; für den normalen rothen: 30 pC. Quarz, 60 Feldspath, 10 Glimmer. Den Erzadel des grauen Gneuses leitet Er aus dem Vorhandensein einer verhältnifsmäfsig grofsen Quantität des Glimmers in dem Gesteine und den chemischen Eigenschaften des ersteren ab. Er stellt sich vor, die Hauptmasse der Gangausfüllungen sei durch Absatz aus heifsen Mineralwässern, die mit Kohlensäure und (zur Erklärung des Absatzes von Schwefelmetallen und Schwefelsalzen) mit Schwefelwasserstoff beladen gewesen wären, erfolgt; die Kohlensäure habe den Glimmer des grauen Gneuses zersetzt, und in Folge dessen die als Bicarbonate gelöst gewesenen Carbonspäthe ausgeschieden; der Schwefelwasserstoff habe sich mit dem Eisengehalt des Glimmers zu Schwefelkies gestaltet und diesen mit den übrigen Erzen zum Absatz gebracht. Da der graue Gneus bei weitem reicher an Glimmer, als der rothe, so sei er, wegen dadurch bedingter weniger compacter Structurverhältnisse, leichter vom Wasser durchdringbar; und da ferner der Glimmer des grauen Gneuses basischer, in Folge dessen (auch nachweisbar) leichter zersetzbar sei als der des rothen Gneuses, so sei in dem Glimmer, als dem eigentlichen Präcipitationsmittel des grauen Nebengesteines, auch die Ursache der Erzführung seiner Gänge zu suchen. Demgemäfs zeige der Glimmer des Gesteins in der Nähe der Gänge ein wesentlich verändertes Aussehen, der Gneus selbst werde bleich, locker und mit Schwefelmetallen (Schwefelkies, Bleiglanz, Zinkblende etc.) imprägnirt. Ein solcher zersetzter grauer Gneus aus der Grube

Himmelfahrt (aus dem Förstenbau des Erzengel Stehenden, über der fünften Gezeugstrecke) mit zu einer amorphen Masse umgewandeltem Feldspath ergab bei der Analyse von Rube:

SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CaFl	FeS_2	X*)	PbS	AgS	Summe
61,69	0,73	21,74	0,43	1,07	1,15	2,69	0,30	3,96	1,20	4,26	0,23	0,09	Spur	99,54.

*) Kupferkies.

Diese Zusammensetzung, verglichen mit der eines normalen grauen Gneuses (bei gleichem Thonerdegehalt), bestätigt Scheerern seine oben mitgetheilten Ansichten. Scheerer entwickelt in der citirten Abhandlung ferner noch seine Ansichten über die chemische und geologische Bedeutung des Wassergehaltes der Glimmer in den Gneusvarietäten, über die Entstehungsweise der erzgebirgischen Gneuse und vergleicht diese bezüglich ihrer chemischen Constitution mit ähnlichen Gesteinen anderer Gegenden. Wegen zu grofsen Umfanges dieser Theile der Abhandlung kann auf dieselbe hier nur verwiesen werden.

Hornfels.

H. Risse (1) fand in einem von F. Sandberger beschriebenen Gesteine, welches das Liegende derjenigen Uebergangsschiefer bildet, welche in einer vom Friesenberg direct auf das nördliche Ende der Trinkhalle bei Baden sich herabziehenden Thalmulde ansteht, von rauchgrauer Farbe, auf dem Bruche splitterig, von einer Härte zwischen der des Feldspaths und Quarzes ist, und welches vor dem Löthrohre behandelt sich anfangs entfärbt, dann an dünnen Kanten von Splittern zu einem graulichen Email schmilzt, welches ferner unter der Loupe als aus feinkörniger Feldsteinmasse, Quarz und kleinen Eisenglanzflimmern, die bei Behandlung des Gesteins mit Salzsäure in Lösung übergehen, aggregirt erscheint, die folgende chemische Zusammensetzung:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
70,89	14,00	4,09	1,40	0,58	4,11	4,87	99,97.

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 47.

Da dieses Gestein, welches äußerlich von dem *Hornfels* des Harzes nicht zu unterscheiden ist und auch in seinem chemischen Bestande dem der Achtermannshöhe im Harz nahe kommt, öfters Ausscheidungen enthält, welche aus weißem ungestreiften und einem zweiten weißen, parallelgestreiften Feldspath, aus grauem Quarz und einzelnen eingemengten Eisenglimmerschuppen bestehen, so berechnet Sandberger aus obiger Analyse einen mineralogischen Bestand desselben von 41,08 pC. Orthoklas, 32,68 Oligoklas, 22,85 Quarz und 4,09 Eisenglimmer, oder auf 1 Eisenglimmer 6 Quarz, 8 Oligoklas und 10 Orthoklas.

Glimmerschiefer.

Ein von Bunsen (1) analysirter Glimmerschiefer von Zermatt (Vispufer), vorwaltend aus weiß-grauem Quarz mit grünlich-weißem Glimmer bestehend, enthielt :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
79,50	13,36	2,87	0,71	0,95	4,69	0,36	0,78	103,22.

Chloritschiefer.

Bunsen (2) lieferte auch die Resultate einer Analyse des grau-grünen, feinschuppigen Chloritschiefers vom Riffelshorn südlich von Zermatt in der Schweiz :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO + NaO	HO	Summe
42,08	3,51	26,85	0,59	1,04	17,10	Spur	11,24	102,41.

Phyllit.

Eine chemische Untersuchung zweier Phyllitvarietäten (3) von Petit-Coeur unterhalb Moutiers (Tarentaise in Savoyen) hat A. Terreil (4) geliefert.

A Phyllit von schwärzlicher Farbe, schimmernd von ebenen und feinen Blättchen, Belemniten enthaltend. Zwischen den Blättchen findet sich Kalkspath und unter der Loupe erkennbarer Schwefelkies. Vor dem Löthrohr brennt er sich graulichweiß, entwickelt schweflige Säure und schmilzt zum grünlichen Glase. *B* Thonschieferartiger Phyllit mit Pflanzenabdrücken, deren Substanz aus einem rein weißen, perlmutterglänzenden, schuppigen Minerale (5) besteht, welches sich leicht vom schwarzen Gestein ablösen läßt. Der Schiefer brennt sich vor dem

(1) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052), S. 58, Nr. 3. — (2) Ebendaselbst S. 56, Nr. 2. — (3) Nach dem Vorschlage Naumann's (Lehrb. d. Geogn., 2. Aufl., 535) bezeichnen wir mit diesem Namen die zunächst mit Glimmerschiefer verwandten feinkrystallinischen Varietäten des Thonschiefers. — (4) In der S. 1082 angef. Abhandl. — (5) Die Analyse ist S. 1008 angegeben.

Löthrohr weifs und nimmt der Substanz der Abdrücke ähnliche Eigenschaften an. In der Gluth eines gut ziehenden Windofens schmilzt er zu einer schwarzen, fast glänzenden basaltartigen Masse von Quarzhärte und muscheligem Bruch.

	Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO*)	S	CO_2	PO_5	X**)	Y***)	HO	Summe
A	2,701	22,65	9,65	5,74	Spur	30,79	1,09	0,66	0,90	24,21	Spur	0,49	Spur	3,58	99,61
B	2,719	50,47	35,65	0,34*	—	0,68		5,41	—	—	Spur	0,47	Spur	7,20	100,22.

*) Mit Spuren von NaO. — **) Graphit. — ***) Organische Substanzen.

Urthonschiefer.

Ein bläulich-schwarzer, auf den Schieferungsflächen schimmernder Urthonschiefer vom Oppafall am Altvater in Schlesien enthielt nach G. Werther (1):

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
62,85	18,41	5,28	4,16	1,90	0,99	0,20	5,90	3,10	97,79.

Uebergangsschiefer der Umgebung Badens.

Im Hangenden des bei der Trinkhalle von Baden die Uebergangsschiefer durchsetzenden Granitganges (vgl. diesen Jahresbericht S. 1052) lagern fast senkrecht einfallende, harte grüne Schiefergesteine (*A*), welche mehrere Bänder von rothem, in krystallinisch-blätterigen Feldspath übergehendem Feldstein enthalten und nach F. Sandberger (2) aus sehr feinkörniger Quarzsubstanz mit Einmengungen von gestreiftem Feldspath und einer innigen Durchdringung von einem schwach seidenglänzenden graulich-grünen schuppigen Minerale (List's Metachlorit), welches überall kleine stark glänzende Würfel von Schwefelkies führt, zusammengesetzt sind. Weichere und intensiver grüngefärbte Modificationen dieser Gesteine finden sich (jetzt nicht mehr aufgeschlossen) hinter dem Conversationshause Badens (*B*). Sie sind von flaseriger Structur und bestehen aus einem Gemenge von blafsröthlichem oder graulich-weifsem Kalifeldspath mit feinkörnigem Quarz und vielem weifsem Glimmer, welcher in zahlreichen, glänzenden Blättchen porphyrartig eingemengt ist, aufserdem aus Metachlorit und Schwefelkies.

Dieselben Schiefer finden sich nordöstlich von Baden in der Richtung des Streichens der Schichten (hor. 4) wieder.

(1) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052), S. 54, Nr. 9. — (2) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 47.

So am Schindelklamm (*C*), am Abhange unter Ebersteinburg (*D*) und am Bache, dem Dürrenberg gegenüber (*E*).

Diese Gesteine ergaben bei den Analysen von K. König (1) :

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	71,45	9,69	11,52	0,77	2,13	0,60	1,98	3,02	101,11
B	63,20	7,59	20,05	1,28	2,07	2,12	1,62	2,82	100,75
C	70,69	5,77	16,19	0,70	1,25	2,04	2,37	2,64	101,65
D	66,94	11,14	13,09	0,67	1,18	2,50	1,96	3,20	100,68
E	68,45	6,96	14,71	1,04	3,28	1,24	2,78	2,25	100,71.

Thonschiefer.

G. Rose (2) theilt Svanberg's Analyse eines silurischen Thonschiefers (Griffelschiefers) von Fjell in Dalsland (Schweden) mit (*A*); Bunsen (3) analysirte einen dünnschieferigen, blaugrauen, mit kleinen glimmerschieferartigen Punkten versehenen devonischen Thonschiefer von Wurlitz im Fichtelgebirge (*B*) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	58,53	18,47	2,75	9,48	0,40	3,44	4,86	0,27	2,65	100,85
B	54,24	24,05	11,44	—	0,20	3,60	2,09	0,80	5,65	102,07.

Talkschiefer.

G. Rose (3) gab auch Uhde's Analyse eines krummschieferigen, firnifsglänzenden, ölgrünen, an den Kanten durchscheinenden Talkschiefers von Fahlun (*A*). Einen grünlich-grauen Gahnit führenden von demselben Fundort (*B*) und einen bläulich-grauen, aus Glimmerschiefer stammenden, mit einzelnen Kieskörnchen und Glimmerblättchen, überhaupt aus hellerem und dunklerem Mineral gemengten von Zoptau (*C*) analysirte G. Werther: (4)

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
A	58,66	9,26	4,42	—	0,94	22,78	4,09	100,15
B	53,28	4,43	6,94	—	1,51	29,85	2,60	98,61
C	51,62	12,30	—	4,86	—	33,04	—	101,82.

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 48. — (2) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052), S. 58, Nr. 28. — (3) Ebendaselbst S. 59, Nr. 16 b. — (4) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052), S. 56, Nr. 4, 3 u. 6.

Pseudotalkschiefer.

A. Terreil (1) hat einen von Cordier in einem Steinbruch am Eingang des Val d'Arbonne bei Bourg-Saint-Maurice (dem oberen Theil der Vallée de Tarentaise in Savoyen) aufgenommenen quarzführenden Pseudotalkschiefer (*Pseudo-talcite quarzifère*) analysirt. Unter dem Mikroscop erscheint dieser aus durchsichtigen krystallinischen Lamellen und aus kleinen pyramidalen Quarzkrystallen zusammengesetzt. Vor dem Löthrohr verliert er seine grünliche Farbe und schmilzt leicht in feinen Partien zu einer steinig-glasigen, weifslichen Masse. Er enthielt:

Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO*)	Summe
2,659	85,96	8,50	1,40	0,77	1,31	2,66	100,60.

*) Mit Spuren von Natron.

Pseudoquarzit.

A. Terreil (2) untersuchte auch ein von Cordier als *Pseudoquarzite talcifère bacillaire* bezeichnetes Gestein aus dem Val-de-Tignes (Tarentaise in Savoyen). Es war von graulich-weifser Farbe, sehr fest und bestand aus feinen, durch eine quarzige Substanz verkitteten und verfilzten Blättchen. Durch ihre gebogene Lage und häufig eingesäete Knoten erschien es nicht selten von Holzstructur. Vor dem Löthrohr erhitzt wird es anfangs weifs, später fleischfarben und schmilzt nicht. Im Röhrchen giebt es eine geringe Menge sauren Wassers aus. Die Analyse ergab:

Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO*)	Cl	HO	Summe
2,704	79,90	15,63	0,44	Spur	0,94	2,72	Spur	1,58	101,21.

*) Mit Spuren von NaO.

Talkiger Sandstein.

An demselben Fundort kommt ein Sandstein (*Grès talcifère anagénique verdâtre*, Cordier) vor, welcher aus weifsen und grünen Quarzkörnern zusammengesetzt und von Eisenoxydflecken durchsäet ist. Dieser wurde ebenfalls von A. Terreil (3) analysirt. Vor dem Löthrohr

(1) Aus einem Aufsatz: Analyse de cinq roches de la vallée de Tarentaise en Savoie in Compt. rend. LIII, 120; Jahrb. Min. 1862, 194. — (2) Daselbst. — (3) Daselbst.

wird das Gestein grau und schmilzt nachher zum schwarzen Glase. Im geschlossenen Röhrchen erhitzt schwärzt es sich wegen beigemengter organischer Substanzen unter Ausgabe etwas ammoniakalischen Wassers. Er enthielt :

Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO*)	X**)	HO	Summe
2,960	53,03	8,13	25,13	7,31	3,00	0,63	Spur	2,19	99,42.

*) Mit Spuren von NaO. — **) Organische Substanzen.

Spiriferensandstein.

Feinkörniger, schmutzig-gelber Spiriferensandstein, von Kemmenau, Amt Nassau, vom spec. Gew. 2,561, ergab als Mittel zweier von A. Oker (1) ausgeführter Analysen (*A* von Salzsäure zersetzbarer, *B* davon unzersetzbarer Antheil) :

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
A	4,03	5,28	3,93	0,30	0,79	—	100,11.
B	78,13	—	3,99	1,63	—	1,97	

Sandsteine.

H. Roſshirt (2) hat mehrere Sandsteinvarietäten aus der Kreideformation bei Ortenberg in Niederbayern analysirt :

A Glauconitischen Sandstein von Buchleiten (unterer Pläner), von grauer Farbe mit schwarzen Punkten. *B* Kalkigen Sandstein ebendaher (oberer Pläner), von grünlicher Farbe mit ochergelben Streifen. *C* Kalkigen Sandstein vom Marterberg (Pläner von Passau), dunkelgrau, blätterig-schieferig und glimmerig.

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SO_3	KO	NaO	HO	Summe
A	67,58	2,34	4,04	12,97	0,61	10,85	—	—	—	1,50	99,89
B	51,41	2,51	1,96	22,50	0,70	18,37	—	—	—	2,50	99,95
C	69,35	5,06	4,66	6,76	1,26	5,30	2,62	1,36	0,50	3,08	99,90.

Sand.

Chemische Untersuchungen von Sand aus der Keuperformation von Coburg wurden von E. Ebermayer (3) ausgeführt.

Pausilipptuff.

Rammelsberg (4) fand einen Pausilipptuff der Umgegend Neapels folgendermaſsen zusammengesetzt :

(1) Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogthum Nassau XIV, 447; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 190. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 251; Chem. Centr. 1861, 856. Obige Zahlen sind das Mittel je zweier gut stimmender Analysen, welche nach Bunsen'schen Methoden ausgeführt wurden. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 210. — (4) J. Roth's Gesteinsanalysen (vgl. diesen Jahresber. S. 1052), S. 20, Nr. 3.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
53,27	15,53	4,37	0,54	3,10	0,68	8,22	Spur	0,84	3,16	98,71.

Thon.

Nessler (1) erhielt bei Seinen Analysen von sogenannter Weifserde, einem Diluvialthon, der nach F. Sandberger aus buntem Sandstein, an dem er lagert, hervorgegangen ist, folgende Resultate :

A reiner Thon von Balg, und *B* sandiger (durchschnittlich auf 64,89 Sand, 29,91 Thon enthaltend) von Kuppenheim in Baden. Abgeschlämmt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NaO	HO	Summe
A	57,81	25,46	2,96	0,30	0,10	13,53	100,62
B	68,86	26,27	3,01	1,31	0,57	5,20	100,02.

Verschiedene Sorten feuerfesten Thones aus der Keuperformation bei Coburg untersuchte E. Ebermayer (2). Schwarz (3) und Pagels (4), Thon von Polnisch-Neudorf *A* u. *B*, welcher auf den oberschlesischen Zink- und Eisenhütten mit Vortheil zu Muffeln verwendet wird. H. Hahn (5) einen Thon von Grofsalmerode *C*, Obersuhl *Ca* und (6) einen solchen von Schwarzede *Cb*.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO, CO_2	MgO	KO	HO
A	66,83	18,94	2,27	0,84	0,45	—	11,17
Ba	57,25	29,04	1,02	0,88	0,76	2,15	9,78
Bb *)	62,85	31,89	1,12	0,92	0,84	2,37	—

	freie SiO_3	SiO_3 **)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
C	47,56	21,15	28,65	1,08	1,46	0,31	0,56	0,27	0,61	101,65
Ca	39,72	24,88	26,26	4,36	0,75	1,42	1,26	1,42	0,53	100,10
Cb	73,50		16,00	1,60	0,49	0,21	1,81	—	7,50	101,11.

*) Ist Ba auf wasserfreie Subst. berechnet. — **) Gebunden.

Kalkstein.

Nessler (7) fand im oberen Muschelkalk (Ceratitenkalk) des *Fichtenthales* unterhalb Ebersteinburg (Section Rastatt) in Baden :

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 9. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 209. — (3) Ebendaselbst, 416. — (4) Ebendaselbst; vgl. auch diesen Jahresber. S. 903. — (5) Ebendaselbst, 286. — (6) Ebendaselbst. — (7) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 16.

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NaO	SiO_3	S	HO	Summe
A	88,62	2,09	0,82	0,37	0,56	0,18	6,49	—	0,22	99,30
B	93,07	1,68	4,75	0,24*)	0,48		—	0,06	0,34**)	100,62.

*) Wahrscheinlich mit Schwefel zum Theil Schwefelkies bildend. — **) und organische Substanz.

A. Eine Varietät, die keinen guten Mörtel liefert. *B.* Gutes Mörtelmaterial vom Dürrenberge.

J. v. Tabeçki (1) analysirte einen feinkörnigen Kalkstein aus den Uebergangsschiefern des Traisbachthales bei Baden. Dieser Kalkstein ist deutlich geschichtet, führt seidenglänzende gelblichweiſse Glimmerblättchen, ist von ziegel- bis fleischrother Farbe und durch beigemengte Quarzkrystalle von bedeutender Härte. Er enthielt :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3, MnO, PO_5	Quarz	Summe
75,19	1,44	4,39	Spuren	18,61	99,63.

Schwarzer, mit Eisenoxydhydrat überzogener s. g. Lichtensteiner Ostreenkalk (Ostrea macroptera einschlieſsend) aus dem ehemaligen Gletschertobel unterhalb der höchsten Calandaspitze in Graubündten enthielt nach A. Held (2) : CaO, CO_2 58,32, MgO, CO_2 21,84, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 5,60, unlöslichen Rückstand 16,85 und PO_5 in merklicher Menge. (Summe 102,61.) Kalksteine aus der Umgebung Wiens analysirte K. v. Hauer (3).

Dolomit. Dolomit aus der Zechsteinformation von Lauterberg am Harz wurde von Bargum (*a*), Brauns (*b*), Bleeser (*c*), Schrader (*d*), v. Uslar (*e*), Blauel (*f*), Schmidt (*g*) und Stölting (*h*, *i*) analysirt (4) :

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
CaO	35,53	34,62	31,21	31,49	32,49	37,68	36,12
MgO	18,59	16,93	21,72	20,68	16,27	15,94	18,01
CO_2	44,01	39,19	45,25	45,61	45,80	46,48	44,93
Thon	1,24	8,25	0,50	1,38	6,32	1,13	0,77
	99,37	98,99	98,68	99,16	100,89	101,13	99,83

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Groſsherzogthums Baden, 11. Heft, 51. — (2) Jahresber. d. naturf. Gesellsch. Graubündtens VI, 218. — (3) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XII, 67. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861, 286.

	h	i
CaO, CO_2	65,57	83,52
MgO, CO_2	20,12	7,13
Thon	15,65	8,38
	101,34	99,03.

Felsberger Dolomit vom Felssturz bei Chur ergab nach A. Held (1): CaO, CO_2 55,87, MgO, CO_2 41,02, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 0,71, unlöslichen Rückstand 1,65 (Summe 99,25).

(Absätze aus Gewässern.) Nessler (2) hat einen *Arragonitsinter* (*A*) aus einer vom *Ursprung* in Baden ausgehenden Leitung und vergleichsweise einen *Opalsinter* (*B*) von dessen früherem, freiem Ausflusse analysirt und gefunden :

	CaO,CO_2	MgO, CO_2	SiO_3	Fe_2O_3*)	KO	NaO	HO	Org. Stoffe	Summe
A	94,57	1,22	0,75	1,95	0,19	0,33	—	0,00	99,35
B	15,75	1,36	72,36	2,88	1,53	0,27	3,09	1,81	100,00.

*) Manganhaltig.

Der flockige Absatz der Erlenbader Quelle aus dem Reservoire für die Bäder bestand nach Bunsen (3) aus :

SiO_3	Fe_2O_3	MnO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	PO_5	AsO_5	HO	Org. Subst.	Summe
3,979	2,751	0,237	89,024	0,696	0,055	0,005	2,632	2,320	101,699.

Imatrasteine. Ulex (4) hat die mergelige Gebirgsart (*A*), in welcher die Imatrasteine vorkommen und die Steine selbst (*B*) einer chemischen Untersuchung unterworfen und die Zusammensetzung beider, bis auf einen bedeutenden Gehalt an kohlensaurem Kalk, bei den letzteren ziemlich übereinstimmend mit den Resultaten Salvétat's (5) gefunden (6):

	SiO_3	CaO, CO_2*)	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO, Mn_2O_3	HO	Summe
A	70,3	—	15,1	8,8	2,1	3,7	100,0
B	31,8	51,1	8,2	6,5	2,4	—	100,0.

*) Mit wenig MgO.

(1) Jahresber. d. naturf. Gesellsch. Graubündtens VI, 218. — (2) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Großherzogthums Baden, 11. Heft, 44. — (3) Ebendaselbst S. 56. M. Seubert fand darin bei einer mikroscopischen Untersuchung : *Synedra parvula* Kützing, *Navicula lunata* Kützing und *Gaillonella ferruginea* Ehrenb. — (4) Jahrb. Min. 1861, 304. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 1298. — (6) Schwefel, welchen Parrot darin gefunden hatte (0,04 pC.), konnte weder in gediegenem Zustande, noch in der Form schwefels. Salze, noch als Schwefelkies darin nachgewiesen werden, wiewohl die Möglichkeit des Vorkommens von letzterem nicht in Abrede gestellt wird.

J. H. Müller, welcher das Material selbst an dem Ufer des Wuoxen, am unteren Theile des Imatrafalles sammelte, schliefst daraus auf die concretionäre Natur der Steine.

Aluminiumerze.

H. Sainte-Claire Deville (1) fand in zum Theil mit dem Bauxit (vgl. S. 980) verwandten Aluminiumerzen :

A in einer nicht plastischen, weifsen thonartigen Substanz aus der Gegend von Arles, *B* in einer dichten, festen, fast braunen Masse von Revest bei Toulon, *C* in einer compacten, mit pisolithischem Bauxit und Kalkspath verwachsenen Masse von Allauch (Var), *D* in einem sehr harten und festen Erze, welches von kalkiger Grundmasse ist und im Communalbezirk Baux Hügel bildet, *E* in einem Bauxit von Calabrien :

	SiO_3	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO, CO_2	HO	X*)	Summe
A	21,7	3,2	8,0	58,1	Spur	14,0**)	—	100,0
B	2,8	3,1	25,3	57,6	0,4	10,8	—	100,0
C	4,8	3,2	24,8	55,4	0,2	11,6	—	100,0
D	—	—	34,9	30,3***)	12,7	22,1	—	100,0
E	2,0	1,6	48,8†)	33,2	0,0††)	8,6	5,8	100,0.

*) Korund. — **) Aus der Differenz. — ***) Mit SiO_3 und TiO_2. — †) Aus der Differenz. — ††) CaO, CO_2 war hier durch verdünnte Salzsäure entfernt worden.

Die Aluminiumerze *B* und *E* enthielten kleine Mengen Vanadinsäure, *C* auch Phosphorsäure.

In eisenreichen Modificationen des Bauxits (2) von Parizot *A* und von Paradou *B* fand Derselbe :

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
A	39,7			48,2	0,2	11,9	100
B	4	18		60		18	100.

Fossile Knochen.

Delesse (3) gelangt durch seine Betrachtungen über die Zusammensetzung fossiler und nicht fossiler Knochen zu dem Schlufs : dafs, — wenn auch mehr oder weniger langes Liegen der Knochen an der Atmosphäre (vor ihrer Einschliefsung in eine Gebirgsart), wenn auch die Natur des einschliefsenden Gesteines wie dessen Fähigkeit vom Wasser durchdrungen zu werden, wenn ferner auch die besondere Beschaffenheit der in diesem Wasser aufgelösten

(1) Ann. ch. phys. [3] LXI, 321 u. 324. — (2) Welche zur Eisenausbringung benutzt eine sehr strengflüssige Schlacke lieferten. — (3) Compt. rend. LII, 728; Rép. chim. pure III, 224; Jahrb. Min. 1861, 587.

Substanzen auf die Art und Dauer der Umwandlung der Knochen wesentlich modificirende Einflüsse ausüben kann, — doch die mit dem Alter wachsende Dichte und Porosität bei gleichzeitig sinkendem Gehalte an leimgebenden Geweben (1) (*Osseïn*) eine Controle der archäologischen und geologischen Altersangaben für Knochen und für die Ablagerungen, in denen sie sich finden, abgeben können.

Bei der Analyse der röthlich-grauen Substanz eines Ichthyosauruswirbels fand V. Schwarzenbach (2): kohlens. Kalk 83,2, phosphors. Kalk 10,2, Eisenoxyd 3,7, organische Substanz 0,7, Kieselerde 2,6. Summe 100,4 nebst einer Spur Magnesia.

Koprolithen. Flückiger (3) in Bern hat eine Probe von dichten, tiefschwarzen, am Ufer der Ergolz bei Nieder-Schönthal (nahe Basel) im Bonebed einer dolomitischen Mergelschicht vorkommenden Koprolithen analysirt. Er fand in 100 Gew.-Thlen.: phosphors. Kalk 51,31, phosphors. Eisenoxyd 16,13, phosphors. Magnesia 5,48, schwefels. Kalk 8,43, Eisenoxyd mit etwas Thonerde 8,59, kohlens. Kalk 3,16, Glühverlust (Wasser, org. Subst. (4) und etwas Kohlensäure) 0,89, in Salz- und Schwefelsäure Unlösliches (Quarz) 4,83, Mangan in nicht unbeträchtlichen Spuren. Summe 98,82. Alkalien waren nicht darin nachzuweisen, ebensowenig Fluor. In einer mittleren Probe verschiedener Koprolithen des genannten Fundortes bestimmte Flückiger den durchschnittlichen Phosphorsäuregehalt zu 30,07 Proc.; das spec. Gew. einzelner Stücke wurde = 1,17 und 2,50 gefunden.

(1) Durch den Stickstoffgehalt derselben gemessen. — (2) Würzb. naturw. Zeitschr. 1861, II, 100. — (3) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel 1861, 275; Jahrb. Min. 1862, 351. — (4) Die beigemengte organische Substanz war stickstofffrei, denn mit Natrium geglüht und in Wasser gelöst, giebt sie nach Zusatz von HCl und Eisenoxydsalz kein Berlinerblau. Mit chroms. Kali und Schwefelsäure erwärmt, gab sie sich durch Kohlensäureentwickelung zu erkennen, nachdem die CO_2 der Carbonate entfernt worden war. Die Phosphorsäure wurde als dreibasische erkannt.

R. Haines (1) in Bombay fand in einer Salpetererde, die bei Patree in Guzerat als schmale ostwestlich streichende Ablagerung angetroffen wird, 26,207 Proc. lösliche Salze, welche aus

Salpetererde.

Chlornatrium	56,507
Salpeters. Natron . .	24,126
Salpeters. Kali . . .	8,631
Schwefels. Magnesia .	5,284
Schwefels. Kalk . . .	5,452
	100,000

bestanden.

Gorup-Besanez (2) hat den Moor der Mineralquellen von Wiesau in der Oberpfalz untersucht und folgende Bestandtheile darin gefunden. Im Wasserauszuge: Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Spuren von Phosphorsäure, Ammoniak, Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Eisen- und Manganoxydul. Im salzs. Auszuge : viel Eisenoxyd, phosphors. Thonerde, Spuren von phosphors. Kalk, Kieselsäure und aufserdem die obengenannten Körper. Im Auszuge mit kohlens. Natron : viel Huminsäuren, besonders Geïnsäure. Im Auszuge mit Natron : Quellsatzsäure. Von flüchtigen Stoffen : Buttersäure und Ameisensäure. Die bei 100° getrocknete Moorerde gab 9,322 rothbraun gefärbte Asche.

Moor.

K. v. Baer (3) theilt von H. Struve (*A*) und Ad. Goebel (*B*) ausgeführte Analysen des Wassers aus verschiedenen Regionen der Ostsee mit. 1000 Gew.-Thle. enthielten :

Meerwasser.

A *1*) aus dem Bar-Sund. Durchfahrt in den Skären zwischen Helsingfors und Åbo, 59°50′ n. B. 41°15′ ö. L. (Ferro.) *2*) südöstlich von Degerby (Ålands-Inseln) 60° n. B. 38° ö. L. *3*) vom Furu-Sund. Durchfahrt durch die Stockholmer Skären, ungefähr 59°30′ n. B. 36° ö. L. unter Einflufs des Wassers aus dem Mälar-See. *4*) von Nyköping in ziemlich offener See 59° n. B. 35° ö. L. (Alle vier nach anhaltend stillem Wetter geschöpft.) *5*) von Westerwik 57°40′ n. B. 34°30′ ö. L.

(1) Aus einer Abhandlung : On the Presence of Nitrates in Mineral Waters; and on the Production of Salpetre, in Chem. News IV, 194. — (2) Ann. Ch. Pharm. CLIX, 244. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. IV, 119.

6) von Karlskrona, 56°10′ n. B., 33°10′ ö. L. (beide nach mäfsigem West.) *7*) westlich von Malmö 55°30′, n. B., 30°45′ ö. L. bei Windstille geschöpft, aber unter dem Ausflufs des vorher eingetriebenen Wassers. *8*) von Landskrona am Sunde, 55°50′ n. B., 30°41′ ö. L. bei Windstille geschöpft, nach zweitägigem, heftigem Sturm.

B 9) Seewasser des Rigischen Meerbusens, zwischen Kaugern und Carlsbad, bei frischem Westwind. *10*) aus der Bucht von Hapsal bei leisem Südwest. *11*) aus dem westlichen Theile der Strafse zwischen Oesel und Dagden (Soela-Sund), bei stillem Wetter geschöpft. *12*) von der hohen Ostsee, westlich von den Waigatinseln, 1 Fufs unter der Oberfläche geschöpft :

	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
NaCl . .	0,5288	0,4350	0,3794	0,5725	0,6178	0,8695	1,4597	1,5668
KCl . . .	0,0171			0,0235		0,0111		
MgCl . .	0,0710	0,0984	0,0501	0,0726	0,0719	0.1414	0,1115	0,1192
$MgOSO_3$.	0,0240	0,0330	0,0252	0,0291	0,0456	0,0183	0,0953	0,0299
$CaOSO_3$.	0,0343	0,0231	0,0209	0,0461	0,0304	0,0624	0,0694	0,1706
Summe .	0,6752	0,5895	0,4756	0,7439	0,7657	1,1027	1,7359	1,8867
Rückstand bei 100°	0,7010	0,6115	0,4920	0,7808	0,8338	1,2390	1,7840	2,0430
Spec. Gew.	1,0054	1,0046	1,0087	1,0060	1,0064	1,0090	1,0134	1,0153

	9	*10*	*11*	*12*
NaCl . .	4,4643	4,3771	5,4912	5,2341
KBr . . .	—	0,0316		
KCl . . .	0,0822	0,0767	0,1837	0,1159
MgCl . .	0,5011	0,7239	0,7817	0,8002
MgO,SO_3 .	0,2394	0,3186	0,3873	0,2832
CaO,SO_3 .	0,3509	0,2806	0,3282	0,4020
CaO,CO_2 .	0,0478	0,0294	—	—
MgO,CO_2	0,0738	0,0403	—	—
FeO,CO_2 .	0,0067	Spur	—	—
SiO_3 . .	0,0211	0,0005	0,0050	0,0230
Organische Substanz	Spur	Spur	Spur	Spur
Summe . .	5,7868	5,8787	7,1271	6,8685

Quell-, Brunnen- und Flufswasser. Deutsche.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Quellwasser aus der Umgebung *Badens* hat Bunsen (1) Untersuchungen angestellt, während F. Sandberger die geognostischen Verhältnisse, unter denen sie auftreten, ermittelte.

Die Quellen *A* entspringen alle innerhalb des Gebietes der Steinkohlenformation bei Baden; die Quelle *B* bei Rothenfels im Rothliegenden, welches hier aus rothen glimmerigen Schiefern und aus eisenreichen Schichten von Porphyr- und Granitgeröllen gebildet wird. Die

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden, 11. Heft, 30, 43 u. 56.

Quellen *C* kommen in der Nähe, einem sehr verwitterten grobkörnigen porphyrartigen Granit bei Erlenbad (1) aufgelagerter Lias- und Unterooliththone und bei Hubbad aus einem von Buntsandstein und Wellendolomit überlagerten grobkörnigen rothen Granit zum Vorschein. Alle diese Quellen scheinen in der Tiefe den Granit zu durchfliefsen.

	A				
	Ursprung	Juden-quelle	Brüh-quelle	Murquelle	Fettquelle
Höhe über dem Meere in badischen Fufsen	628′3″	629′0″	626′6″	589′8″	589′8″
Wassermenge in 24 Stunden, nach Messungen vom Jahre 1840 in Kubikfufsen	7092	5732	1925	118	3058
Temperatur	68°,63C.	68°,03C.	68°,89C.	—	63°,0C.
Spec. Gewicht	1,0026 bei26°,2C.	1,0020 bei25°,5C.	1,0026 bei25°,5C.	— —	1,00241 bei 22°C.
Menge der Bestandtheile in 10000 Gew.-Thln. Wasser	28,768	29,089	30,014	29,6734	22,1409
Zweifach-kohlens. Kalk	1,657	1,672	1,937	1,2184	1,4760
" " Magnesia	0,055	0,064	0,040	0,0841	0,0627
Zweifach-kohlens. Eisenoxydul	0,048	0,043	0,061	0,0034	0,0112
Zweifach-kohlens. Manganoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Zweifach-kohlens. Ammoniak	0,066	Spur	Spur	—	Spur
Schwefels. Kalk	2,026	2,090	2,153	2,3140	1,3390
" Kali	0,022	0,065	0,020	—	0,3344
Phosphors. Kalk	0,028	0,023	0,022	—	—
Arsens. Eisenoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur	0,0038
Chlormagnesium	0,127	0,130	0,136	1,0000	0,4406
Chlornatrium	21,511	21,849	22,266	19,4280	16,9767
Chlorkalium	1,638	1,645	1,729	2,2420	0,8137
Chlorlithium	—	—	—	2,9520	0,2351
Bromnatrium	Spur	Spur	Spur	—	—
Kieselsäure	1,190	1,124	1,155	0,4250	0,4477
Thonerde	0,011	0,011	0,009	Spur	—
Salpeters. Salze	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Propions. Salze	Spur	Spur	Spur	—	—
Freie Kohlensäure	0,389	0,378	0,486	—	—
Freier Stickstoff	—	Spur	Spur	—	—
Chlorkupfer	—	—	—	—	Spur
Schwefels. Baryt	—	—	—	—	Spur
" Strontian	—	—	—	0,0065	—

(1) Ueber die Zusammensetzung der Absätze aus dieser Quelle vgl. diesen Jahresber. S. 1086.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

	B Rothenfelser Mineralquelle	C Erlenbad	C Hubbad
Temperatur	19°,3 C.	26° C.	28°,3 C.
Specifisches Gewicht	1,0038 (bei 13°,3 C.)	1,0034	1,003
Menge der Bestandtheile in 10000 Gew.-Thln. Wasser	—	24,3103	28,0824
Zweifach-kohlens. Kalk	2,511	3,0737	3,0748
„ „ Magnesia	0,118	0,0798	0,0938
Zweifach-kohlens. Eisenoxydul	0,024	0,0426	0,0321
Zweifach-kohlens. Manganoxydul	0,061	Spur	—
Schwefels. Natron	—	0,7803	2,6361
„ Kalk	2,330	3,4543	4,6378
„ Magnesia	—	0,8318	0,6334
Phosphors. Kalk	0,026	—	—
Arsens. Eisenoxyd	Spur	—	—
Chlormagnesium	1,500	—	—
Chlornatrium	40,755	14,1361	14,5216
Chlorkalium	1,237[1]	0,8293	0,8020
Chlorlithium	—	0,0644	0,0469
Bromnatrium	Spur	Spur v. Jod	Spur v. Jod
Kieselsäure	0,181	0,2095	0,2698
Thonerde	0,007	—	—
Salpeters. Salze	0,014[2]	—	—
Propions. Salze	Spur	—	—
Freie Kohlensäure	1,065	0,7436	0,9632
Freier Stickstoff	Spur	0,1149	0,3709
Sauerstoff	Spur	—	—
Huminsäure	Spur	Spur[3]	Spur[4]

[1]) und 1,608 Chlorcalcium. — [2]) Salpeters. Ammoniak. — [3]) Quell- u. Quellsatzsäure. — [4]) Organ. Substanzen.

Bunsen und Kirchhoff (1) haben Mittheilungen über die Zusammensetzung verschiedener Sool- und Thermalwasser mit besonderer Berücksichtigung eines Gehaltes an Rubidium und Cäsium (2) gemacht.

A Thermalwasser der Ungemachquelle in Baden-Baden.
B Soolwasser von Dürkheim.
C Die daraus erhaltene und im Handel vorkommende Mutterlauge.
D Soolmutterlauge von Kissingen.
E Soolmutterlauge von Theodorshall bei Kreuznach.
F Salz, welches aus *E* auskrystallisirt, analysirt von Sieber.

(1) Pogg. Ann. CXIII, 358; Phil. Mag. [4] XXII, 344. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 173 u. 177.

	A in 10000 Thln.	B in 1000 Thl.	C in 1000 Thln.	D in 1000 Thln.	E in 1000 Thln.	F in 100 Thln.
Zweifach-kohlens. Kalk	1,475	0,28350	—	—	—	—
„ „ Magnesia	0,712	0,01460	—	—	—	—
„ „ Eisenoxydul	0,010	0,00840	—	—	—	—
„ „ Manganoxydul	Spur	Spur	—	—	—	—
Chlorcalcium	0,468	3,03100	296,90	—	332,39	54,28
Chlormagnesium	0,126	0,39870	41,34	189,59	32,45	2,76
Chlorstrontium	—	0,00810	8,00	—	2,86	11,19
Chlornatrium	20,834	12,71000	20,98	41,37	8,44	2,01
Chlorkalium	1,518	0,09660	16,13	18,72	17,12	7,98
Chlorlithium	0,451	0,03910	11,09	12,85	14,58	—
Chlorcäsium	Spur	0,00017	0,03	Spur	bedeut. Spur	—
						—
Chlorrubidium	0,013	0,00021	0,04	Spur	Spur	—
Bromkalium	Spur	0,02220	2,17	10,62	6,89	—
Jodkalium	—	—	—	—	0,08	—
Schwefels. Kalk	2,202	—	—	—	—	—
„ Magnesia	—	—	—	36,01	—	—
„ Strontian	0,023	0,01950	0,20	—	—	—
„ Baryt	Spur	—	—	—	—	—
Thonerde	0,001	0,00020	—	—	—	—
Kieselsäure	1,230	0,00040	—	—	—	—
Salpeters. Salze	0,030	—	—	—	—	—
Phosphors. Salze	Spur	Spur	—	—	—	—
Arsens. Salze	Spur	—	—	—	—	—
Ammoniaksalze	0,008	Spur	—	—	—	—
Kupferoxyd	Spur	—	—	—	—	—
Unbestimmbare org. Substanzen	Spur	Spur	—	—	—	—
Freie Kohlensäure	0,456	1,64300	—	—	—	—
Stickstoff	—	0,00460	—	—	—	—
Schwefelwasserstoff	—	Spur	—	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	—	21,78
Summe	29,552	18,28028	396,88	309,16	409,76	100,00

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

R. Fresenius (1) analysirte das Wasser einer bisher nicht beachteten, jetzt gefafsten Quelle bei dem Bade Weilbach im Herzogth. Nassau. Die Temperatur desselben war (10. Juli 1860) 18°,75 C, bei 12°,5 Luftwärme. Das spec. Gew. = 1,00259, bei 14°,5 C. Es enthielt in 1000 Thln.:

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 37; Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogthum Nassau, 15. Heft, 1860, 124; im Auss. Chem. Centr. 1861, 884.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

Schwefelsaures Kali	0,05512
„ Natron	0,22360
Chlornatrium	1,25882
Bromnatrium	0,00073
Jodnatrium	0,0000118
Zweifach-kohlens. Natron	1,35886
„ „ Lithion	0,00938
„ „ Eisenoxydul	0,00346
„ „ Manganoxydul	0,00069
„ „ Kalk	0,14070
„ „ Magnesia	0,11087
Kieselsäure	0,01228
Summe der festen Bestandtheile	3,1740218.
Zweifach-kohlens. Ammoniak	0,01654
Freie Kohlensäure	0,28607
Schwefelwasserstoff	0,00034
Summe aller Bestandtheile	3,4769718.

Aufserdem noch unwägbare Mengen von phosphors. Thonerde, bors. Natron, salpeters. Natron, kohlens. Baryt, kohlens. Strontian und Fluorcalcium.

W. Casselmann (1) hat das Thermalwasser des Soolsprudels Nr. I, III, IV, VII u. X des Kurortes Soden und einer Quelle des benachbarten Dorfes Neuenhain im Herzogthum Nassau einer ausführlichen chemischen Untersuchung unterworfen, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind. Die Bestandtheile sind in Gewichtsprocenten angegeben.

(1) Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogthum Nassau, 15. Heft, 1[illegible]; auch für sich : Chemische Untersuchungen einiger Mineralquellen zu Soden u. Neuenhain. Verl. von J. Niedner in Wiesbaden; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 385; Chem. Centr. 1861, 874.

	Soolsprudel		Nr. IV	Nr. VII	Nr. I	Nr. X	Nr. III	Neuenhainer Quelle
	in 107' Tiefe	nach der Fassung 1859	1857	1856	1859	1859	1859	1860
Temperatur nach C.	$20^0,0$	$29,5-29^0,75$	$21^0,55$	$19^0,7$	$24^0,38$	$18^0,9-19^0,7$	$22^0,69$	13^0
Geförderte Gasmenge, Cub.-Fufs pro Minute	—	3,33	0,645	0,444	1,60	1)	1,14	1)
Spec. Gew.	1,0127	1,01334	1,01291	1,01347	1,00321	1,00029	1,00446	1,00049
Chlornatrium	1,49268	1,45610	1,42328	1,44008	0,24255	0,029684	0,34258	0,018105
Chlorkalium	0,07007	0,05763	0,06560	0,05300	0,01366	0,001217	0,01191	0,002142
Chlorlithium	1)	0,00025	0,00045	0,00030	0,00006	—	0,00022	0,000015
Chlorcalcium	0,00219	—	—	—	—	—	—	—
Chlormagnesium	0,02117	0,01498	0,01118	0,00679	—	—	—	—
Bromnatrium	—	—	—	—	0,00004	—	0,00007	0,000004
Brommagnesium	2)	0,00013	—	0,00029	—	—	—	—
Jodnatrium	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Jodmagnesium	—	Spur	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kali	—	—	0,0814	0,00309	0,00370	0,001886	0,00408	0,001186
Schwefels. Kalkerde	0,01226	0,01089	0,00903	0,00947	—	—	—	—
Schwefels. Baryterde	3)	Spur	—	Spur	Spur	—	—	Spur
Kohlens. Natron	—	—	—	—	0,00126	0,001845	0,03147	0,004633
" Kalkerde	0,13493	0,12956	0,13131	0,13503	0,04593	0,015442	0,06393	0,026682
" Magnesia	0,00360	0,00756	0,01421	0,01871	0,02807	0,005874	0,03784	0,006982
" Eisenoxydul	0,00507	0,00644	0,00152	0,00289	0,00079	0,000657	0,00118	0,004503
" Manganoxydul	2)	0,00072	2)	0,00011	0,00032	0,000020	0,00012	0,000584
Kieselerde	0,00409	0,00280	0,00407	0,00389	0,00336	0,003484	0,00261	0,009414
Thonerde	0,00062	0,00012	0,00054	0,00005	0,00016	0,000023	0,00016	Spur
Phosphorsäure	0,00023	0,00001	—	Spur	Spur	—	—	Spur
Arseniksäure	—	Spur	0,00001	—	—	—	—	Spur
Salpeters. Salze	3)	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Bors. Salze	3)	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Fluorverbindungen	3)	Spur	—	Spur	—	Spur	—	—
Organ. Substanzen	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)
Summe der festen Bestandtheile	1,74691	1,68739	1,66434	1,67370	0,33990	0,060332	0,47127	0,074250
Dieselbe, direct bestimmt	1,76333	1,69362	1,66100	1,67655	0,34152	0,059389	0,47556	0,072976
Chlorammonium	3)	0,00294	1)	1)	—	—	—	—
Kohlens. Ammoniak	—	—	—	—	0,00039	0,000282	0,00072	0,000300
Freie Kohlensäure	0,41020	0,15892	0,16726	0,21174	0,18830	0,024265	0,20098	0,249535
Schwefelwasserstoff	—	Spur	—	—	—	—	—	—

1) Nicht bestimmt. — 2) Geringe Menge. — 3) Nicht geprüft.

Das Gas des Sodener Sprudels enthielt in 100 Raumtheilen : 97,810 Kohlensäure, 2,124 Stickstoff, 0,046 Grubengas und 0,020 Schwefelwasserstoff.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

Das Mineralwasser im Badehause „Zu den vier Jahreszeiten in Wiesbaden, von der Temperatur $57^0,5$ C. und dem spec. Gew. 1,006265 (bei 15^0 C.) enthält nach O. Hjelt und R. Röhr (1) in 10000 Thln. :

NaCl	KCl	NH_4Cl	MgCl	MgBr	CaO, SO_3	SiO_3	Summe*)
67,62584	2,27291	4,48524	1,88013	0,01883	0,89532	0,58341	77,92907

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	Summe**)	CO_2 frei	CO_2 halbgebunden
4,236	0,08929	0,01411	4,3394	2,60675	1,91596.

*) In reinem Wasser lösliche Bestandtheile. — **) In reinem Wasser unlösliche Bestandtheile.

(1) Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogthum Nassau XIV, 436.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

Die Summe aller Bestandtheile beträgt 86,79118 Grm, darunter 82,26847 feste und 4,52271 CO_2.

Das Wasser des im Gosling'schen Garten zu Osnabrück erbohrten artesischen Brunnens von 456 Fufs Tiefe enthielt nach Kemper (1) in 16 Unzen:

Chlornatrium	84,48 Gran
Chlormagnesium	1,63
Bromnatrium	Spur
Schwefels. Kalk	10,96
Schwefels. Kali	Spur
Zweifach-kohlens. Kalk	0,33
„ „ Eisenoxydul	0,21
Kohlens. Strontian	Spur
Phosphors. Kalk	Spur
Kieselerde	0,07
Thonerde	Spur
Organische Substanzen	Spur
Summe der festen Bestandtheile	97,68 Gran.
Freie Kohlensäure	4,17 Gran = 9,35 C.-Z.
Schwefelwasserstoff	geringe Mengen.

Die Temperatur des Wassers war 11°,5 R. und das spec. Gew. = 1,001004.

Gorup-Besanez (2) untersuchte die Mineralquellen von Wiesau in der Oberpfalz und fand in 100000 Thln. *A* der Otto-Quelle, *B* des Sprudels und *C* der Wiesenquelle:

(1) Arch. Pharm. [2] CVIII, 163. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 240.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

	A	*B*	*C*
Temperatur :			
a) der Luft	7°,8 C.	7°,8 C.	6°,4 C.
b) der Quelle	10°,8 C.	9°,25 C.	11°,25 C.
Spec. Gew. :			
bei Quellentemperatur	1,0014	1,0011	1,0014
Fixe Bestandtheile :			
Schwefels. Kali	0,1526	0,2148	0,1483
„ Natron	0,1326	0,0293	0,0406
Chlornatrium	0,0281	0,0298	0,0276
Ameisens. Natron	0,0102	Spur	„
Butters. Natron	0,0038	Spur	„
Kohlens. Natron	0,3801	0,4935	0,3209
„ Lithion	0,0015	0,0045	Spur
„ Magnesia	0,5392	0,4466	0,5325
„ Kalk	0,4114	0,3678	0,4178
„ Eisenoxydul	0,7923	0,5466	0,4798
„ Manganoxydul	0,0930	0,0477	0,0647
Kieselsäure	0,5633	0,6301	0,6236
Harzartige organische Substanzen	0,5214	0,2199	0,1554
Summe der fixen Bestandtheile	3,6290	3,0301	2,8112
Flüchtige Bestandtheile :			
Sogenannte freie CO_2	18,1091	18,2961	17,2547
Summe aller Bestandtheile	21,7381	21,3262	20,0658
Wirklich freie CO_2	17,1510	17,4677	16,4524

Im Zusammenhange mit seinen Untersuchungen über die Farbe natürlich vorkommender Gewässer und deren Abhängigkeit vom geognostischen Character des Gebietes, welches sie durchfliefsen, hat Wittstein (1) folgende Analysen ausgeführt :

A vom Wasser der Ohe, im Granit des bairischen Waldes entspringend und bis zum Einflufs in die Ilz 8 bis 10 Stunden weit meist durch stark bewaldetes Gneusterrain fliefsend. Von brauner Farbe (2), bei Grafenau geschöpft. *B* vom Wasser des Steckenbachs im bairischen Walde, im Gneus bei Neudorf entspringend und 1 Meile im Syenitgebiet fliefsend. Von gelber Farbe; bei Gehmannsdorf geschöpft. *C* vom Wasser des Höhenbrunnerfilz (bairischer Wald), weingelb. *D* vom Schleifsheimer Moorwasser, blafsgelb. *E* vom Wasser der Isar, blau-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 342; vgl. auch diesen Jahresber. S. 103. — (2) Dieses Wasser wird vortheilhaft zur Wiesenbewässerung benutzt.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

grün, oberhalb der Reichenbachbrücke bei München geschöpft. *F* vom Brunnthaler Wasser, in der Gartenwirthschaft Brunnthal geschöpft, wie das vorige kalkreich und blaugrün. 1000 Grm. des Wassers enthielten:

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
NaCl	0,00125	0,00306	0,00323	0,00280	0,00163	0,00761
KCl	0,00198	—	—	—	—	—
NaO	—	0,00903	0,00368	0,00551	0,00569	0,00456
KO	0,01282	0,00053	0,00415	0,00022	0,00413	0,00015
CaO	0,00463	0,00791	0,00321	0,05266	0,07830	0,11165
MgO	0,00165	0,00284	0,00047	0,00921	0,01574	0,03121
Al_2O_3	0,00017	—	0,00076	0,00029	0,00030	0,00013
Fe_2O_3	0,00037	0,00024	0,00036	0,00197	—	0,00018
SO_3	0,00182	0,00042	0,00156	0,00372	0,02788	0,00539
PO_5	0,00525	0,00165	0,00420	0,00002	0,00026	0,00029
SiO_3	0,01181	0,01832	0,02086	0,00069	0,00232	0,00634
Org. Subst.	0,11500	0,04125	0,05672	0,13771	0,03962	0,06568
Summe	0,15625	0,08475	0,09920	0,25423 *)	0,22542 **)	0,30508 ***)
Unorg. Bestandtheile	0,04125	0,04350	0,04248	0,11652	0,18580	0,23940

*) incl. 0,03943 CO_2. — **) incl. 0,04955 CO_2. — ***) incl. 0,07189 CO_2.

Das Mineralwasser von St. Achaz bei Wasserburg am Inn ergab bei der Analyse von Wittstein (1) in 1000 Thln. :

Schwefels. Kali		0,003644
„ Natron		0,008842
Phosphors. Natron		0,001388
Bors. „		Spur
Chlornatrium		0,002602
Zweifach-kohlens. Natron		0,009894
„ „ Ammoniak		0,004465
„ „ Kalk		0,414811
„ „ Magnesia		0,099081
„ „ Eisenoxydul		0,001071
Freie Kohlensäure		0,179065
Kieselsäure, frei		0,012412
Stickstoffhaltige organische Substanzen		0,081380
		0,817895.

Die Temperatur des Wassers betrug 13°,75 C. bei 11°,25 Lufttemperatur und das spec. Gew. 1,00062 bei 15°,75.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 491; Chem. Centr. 1861, 892.

J. Miteregger (1) hat folgende Mineralwasser aus Kärnthen analysirt. Sie enthielten in 10000 CC.:

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Spec. Gew.	bei 12° R. 1,0024	bei 12° R. 1,0021	bei 12° R. 1,00136	bei 14° R. 1,0035	bei 12° R. 1,0013
Temperatur	10°,6 R.	7°,5 R.	9° R.	—	7°,5 R.
Schwefels. Kali	—	—	—	—	0,564
„ Natron	1,695	2,073	—	2,199	1,009
„ Magnesia	1,087	—	—	—	4,224
„ Kalk	1,140	1,986	0,103	—	11,797
Kohlens. Kalk	4,870	2,557	1,030	9,439	0,982
„ Magnesia	0,611	1,154	0,301	1,350	—
„ Natron	—	—	—	0,530	—
„ Eisenoxydul	—	—	—	2,290	—
Chlornatrium	—	0,414	0,021	0,636	0,066
Chlormagnesium	0,323	—	—	—	—
Thonerde, Eisenoxyd	0,070	0,050	0,050	Thonerde 0,820; Eisenoxyd —	0,350
Kieselsäure	0,060	0,060	—	0,110	0,040
Abdampfrückstand	9,886	8,230	1,500	16,545	18,550
Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	0,105
Halbgebundene CO_2	2,460	1,706	0,610	5,728	0,432
Freie CO_2	0,510	3,188	1,420	4,788	4,526
Summe sämmtlicher Bestandtheile	12,826	13,168	3,535	27,890	24,095

	F				*G*
	a	*b*	*c*	*d*	
Spec. Gew.	nahe 1,0	nahe 1,0	nahe 1,0	nahe 1,0	—
Temperatur	6°,8 R.	7°,2 R.	8°,6 R.	7°,3 R.	—
Schwefels. Kali	1,642	3,497	1,675	2,146	0,577
„ Natron	1,637	0,651	0,499	1,357	1,928
Kohlens. Kalk	15,525	14,189	7,700	13,493	7,023
„ Magnesia	1,499	0,793	1,601	1,284	4,533
„ Natron	12,345	13,016	8,558	8,668	19,082
„ Eisenoxydul	0,412	0,112	0,261	0,219	0,406
Chlornatrium	2,903	2,673	1,785	2,317	0,644
Thonerde	0,130	0,189	0,080	0,100	0,130
Kieselsäure	0,050	0,050	0,010	0,050	0,320
Halbgebundene CO_2	12,902	12,143	7,878	10,265	13,525
Freie CO_2	22,796	21,014	14,164	19,570	26,430
Summe sämmtlicher Bestandtheile	71,841	68,327	44,211	59,419	74,598
Abdampfrückstand	36,100	35,000	22,000	29,500	35,100

(1) Jahrb. d. naturhist. Landesmuseums von Kärnthen 1861, Heft V, 1.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

A aus dem Tuffbade im Radegundgraben bei Maria Luggau. *B* Tuffquellen des Bades bei St. Daniel im Gailthale. *C* aus der Quelle des Reiskofelbades bei Reisach im Gailthale. *D* vom Radlbad bei Gmünd. *E* vom Schwefelbad bei Lufsnitz im Kanalthale. *F* aus den Säuerlingen des Bades Vellach im Vellathale. *a* Hauptquelle Nr. IV. *b* Quelle Nr. II. *c* Quelle Nr. III. *d* Quelle Nr. V. *G* vom Säuerling bei Ebriach bei Eisenkappel.

Folgende Absätze aus einem Theil dieser Gewässer enthielten :

	1) Pfannenstein aus *A*	und *B*;	2) Ocherabsatz und	3) Sinterabsatz aus *F*, *a*	
Kieselsäure	0,7	0,8	—	3,63	pC.
Kohlens. Kalk	80,1	75,3	29	93,10	"
" Magnesia	3,0	6,9	wenig	2,54	"
Schwefels. Kalk	16,3	16,7	—	—	"
Eisenoxyd	—	—	48	1,39	"
Arsen	—	—	0,000	—	"
Wasser u. unorg. Subst.	—	—	wenig	—	"

K. v. Hauer (1) analysirte *A* Quellwasser von Mauer bei Wien, *a* die wasserreiche Quelle neben dem grofsen Bassin, *b* Eisenquelle, *B* Sauerwasser von Suliguli bei Visso in der Marmarosch. Es wurde gefunden in 1 Pfund = 7680 Gran :

	A		*B*
	a Gran	*b* Gran	Gran
Kohlens. Natron	—	—	13,814
" Eisenoxydul	0,100	0,604	0,491
" Kalk	2,657	2,328	7,495
" Magnesia	0,445	0,218	5,660
Schwefels. Kalk	0,485	2,367	—
" Magnesia	2,432	1,315	—
" Natron	0,400	0,288 [1])	—
Chlornatrium	0,012	0,039	7,142
Jodnatrium	—	—	Spur
Thonerde	—	—	0,023
Kieselerde	0,029	0,053	1,382
Summe der festen Bestandtheile .	6,560	7,212	36,007
CO_2 der Bicarbonate	1,439	1,367	—
CO_2 frei	0,632	0,765 [2])	25,704
Summe aller Bestandtheile . . .	9,344	9,344	61,711.

[1]) mit Spuren von Kali. — [2]) und halbgebundene CO_2.

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XII, 68 u. 69 (*Ab*); und Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. XII, 57.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser.

Im Wasser der Donau bestimmte K. v. Hauer (1) die Menge des festen Rückstandes und den Kohlensäuregehalt. Er fand in 100,000 Gew.-Thln. des aus dem Canal von Nufsdorff oberhalb Wien geschöpften 11,7, des weiter unten in der Nähe der Fischbehälter geschöpften 13,4, und des unterhalb der Wien-Mündung geschöpften 14,5 Gew.-Thle. Rückstand. In denselben Mengen Wassers fand er 12,8 Gew.-Thle. Kohlensäure, welche meist mit Basen zu Bicarbonaten verbunden ist.

Ungarische.

Bei der chemischen Untersuchung der für Bäder bestimmten Quellwasser von Bajmócz (Weinitz) *A*, und Belitz *B*, im Neitraer Comitate fand E. E. Láng (2) in 1000 Gew.-Thln. :

	A	*B*
Temperatur	41° C.	34° C.
Spec. Gew.	1,0010 bei 12° C.	1,00012 bei 12° C.
Zweifach-kohlens. Kalk	0,164	0,515
„ „ Magnesia	0,110	0,183
Schwefels. Kali	0,048	—
„ Natron	0,129	—
„ Magnesia	0,020	0,046
Thonerde und Eisenoxyd	0,012	0,008
Kieselsäure	0,015	0,025
Organische Stoffe, Spuren	—	—
Freie CO_2	0,074	0,010
Summe	0,572	0,787.

Der am s. g. Waldwirthshause bei Oberschützen im Eisenburger Comitat entspringende Säuerling wurde von K. Rothe (3) untersucht. Die Temperatur des Wassers war 8°,4 R. und das spec. Gew. 1,00345. Es enthielt in 1000 Gew.-Thln. :

(1) Instit. 1861, 304. — (2) Verhandl. d. Ver. f. Naturk. zu Prefsburg 1860 u. 1861, 5. Jahrg., 86. — (3) Verhandl. d. Ver. f. Naturk. zu Prefsburg 1859, 4. Jahrg., 5.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser.

Chlornatrium	0,4822
Schwefels. Natron	1,1375
„ Kali	0,0661
Kohlens. Natron	0,0509
„ Kalk	0,7245
„ Magnesia	0,7851
„ Eisenoxydul	0,0137
Kieselerde	0,0807
Summe der fixen Bestandtheile	3,3407
Halbgebundene CO_2	0,7565
Freie CO_2	2,2337.

Siebenbürgische.

F. Folberth (1) fand in je 10,000 Grm. Wasser dreier Mineralquellen, *A* des Pokolsár (2), *B* der Czifra víz und *C* des Horgácz von Kovászna (Barátoser Bezirk, Siebenbürgen) :

	A	*B*	*C*
KO, SO_3	1,205	0,318	1,475
NaO, SO_3	0,104	0,756	1,469
NaCl	54,408	2,084	13,464
NaJ	Spur	—	—
NaO, CO_2	72,424	1,707	24,649
CaO, CO_2	2,505	1,889	5,185
MgO, CO_2	2,973	0,629	3,817
FeO, CO_2	—	0,345 }	0,284
Al_2O_3	0,142	0,402 }	
SiO_3	0,170	0,286	0,370
Organische Substanzen	Spur	Spur	Spur
Summe der fixen Bestandtheile	133,932	8,446	50,713
Halbgebundene CO_2	32,408	1,994	14,473
Freie CO_2	19,002	20,424	19,508
Summe sämmtlicher Bestandtheile	185,342	30,864	84,694
Vol. der freien CO_2 bei 0^0 und 760 MM. Druck	9668,800^{cc}.	10397,20^{cc}.	9928,12^{cc}.

(1) Verhandl. u. Mittheil. des Siebenb. Vereins f. Naturw. zu Hermannstadt, 11. Jahrg., 78. — (2) Intermittirende, schlammige Quelle. Das undurchsichtige graue Wasser wurde durch Stehenlassen in verschlossenen Gefäfsen geklärt und dann analysirt. Temperatur = 9-10° C. *B* klares Wasser, scheidet Eisenoxydhydrat ab. Temperatur = 14° C. *C* klares Wasser, scheidet an den Wänden des Bassins einen röthlich-braunen Beschlag ab. Temperatur = 15° C.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Galizische.

R. Günsberg (1) hat das Seigwasser des Bronislawbrunnens in dem Badeorte Truskawice auf der Cameralherrschaft Drohobycz in Galizien analysirt und die unten verzeichneten Resultate erhalten. Temperatur des Wassers = 8° C. (bei einer Lufttemp. von 11°,5); die Dichte desselben war bei 17° C. = 1,00986. 1000 Grm. des Wassers enthielten :

Kohlens. Kalk	0,4145
Schwefels. Kalk	1,5044
„ Kali	0,6540
„ Natron	1,2090
Phosphors. Natron	0,0018
Salpeters. Natron	0,0022
Chlornatrium	7,9143
Kohlens. Magnesia	0,0264
Chlormagnesium	0,5800
Chlorlithium	0,0036
Kohlens. Eisenoxydul	0,0060
„ Manganoxydul	0,0021
„ Strontian	0,0006
Phosphors. Thonerde	0,0012
Kieselsäure	0,0093
Harzartige organische Substanzen	0,0009
Kiesels. Verbind. (Thon), suspendirt	0,0016
Organische Materie, suspendirt	0,0011
Summe der festen Bestandtheile	12,3330
Brommagnesium, Fluorcalcium	Spur
Kohlensäure der Bicarbonate	0,3991
Freie Kohlensäure	0,2318
Kohlens. Ammoniak	Spur ?

Holländische.

Ueber die Zusammensetzung der in Amsterdam gebräuchlichen Trinkwasser haben E. H. v. Baumhauer (2) und F. H. van Moorsel Untersuchungen gemacht. Je *zwei Liter* der untersuchten Wasser wurden in einer Platinschale abgedampft; der Rückstand bei 140° C. getrocknet und nachher mit ausgekochtem Wasser extrahirt, zerfiel

(1) Wien. Acad. Ber. XLIII, 2. Abth., 197. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 475.

Quell-, Brunnen- u. Flußwasser.

in einen löslichen Antheil *A* und einen unlöslichen *B*. Das Wasser Nr. 3, beim Schöpfen klar, setzte nachher ein Sediment *C* ab. Die aus geringen Tiefen erbohrten gewöhnlichen Brunnen der Stadt *D* sind nur auf einige Bestandtheile geprüft worden.

Holländische.

1 Wasser von Weesp, zu Schiffe nach Amsterdam gebracht. *2* Dünenwasser, in die Stadt geleitet. *3* Wasser vom Noordermarkt. *4* Wasser von Bikkerseiland. *5* Wasser von der Kaisersgracht, aus einer wenig tiefen Quelle in einem Hause gegenüber dem Molenpad. *6* Wasser aus dem Y. *7* Wasser aus der Marienquelle von Utrecht, in Krügen nach Amsterdam gebracht. *8* Schachtwasser bei dem Amstel (Hoogesluis). *9* desgleichen bei dem Leydener Thor. *10*) Desgleichen bei dem s. g. Zaagpoort.

		1	2	3	4	5	6	7
A	Chlornatrium	0,0777	0,0361	0,7555	0,4491	0,2986	4,1347	0,3452
	Chlorammonium	—	Spur	0,0436	—	Spur	—	—
	Chlorcalcium	—	—	0,0019	—	—	—	—
	Chlormagnesium	0,0134	0,0106	0,0399	0,0007	0,0018	0,7946	—
	Kohlens. Natron	—	—	0,0801	0,4585	0,0177	—	—
	„ Kali	—	—	0,0308	—	—	—	0,1177
	Kiesels. Kali	0,0006	0,0013	0,0024	0,0021	0,0030	0,0020	0,0405
	Schwefels. Kalk	0,0235	0,0136	0,0013	0,0046	0,0065	0,1380	0,0663
	Eisenoxyd u. Thonerde	0,0036	0,0002	Spur	Spur	—	—	—
	Schwefels. Natron	0,0154	0,0130	—	—	0,0290	0,5907	—
	Salpeters. Kali	0,0002	0,0006	—	—	Spur	—	—
	Schwefels. Magnesia	—	—	—	—	—	—	0,1078
	Kiesels. Natron	—	—	—	0,0092	—	—	—
	Chlorkalium	—	—	—	—	0,0954	0,1525	—
	Natron	—	0,0066	—	—	0,0191	—	0,0980
	Kali	0,0029	0,0006	—	—	—	—	0,0336
	Organ. Materie und Verlust	0,0194	0,0134	0,0186	0,0185	0,0491	0,1135	—
	Jod	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
B	Kohlens. Kalk	0,0759	0,1662	0,2152	0,1052	0,5196	0,0615	0,4646
	„ Magnesia	0,0153	0,0176	0,0460	0,0175	0,0551	—	0,0244
	Kieselsäure	0,0093	0,0085	0,0223	0,0200	0,0476	0,0055	—
	Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure	0,0031	0,0013	0,0024	0,0020	0,0125	0,0015	0,0064
	Schwefels. Kalk	—	0,0038	—	—	—	0,0170	—
	Kalk	0,0069	—	—	—	—	0,0035	—
	Magnesia	—	—	0,0438	—	—	0,0540	—
	Organ. Materie und Verlust	0,0172	0,0106	0,0593	0,0046	0,0260	0,0800	—
	Freie Kohlensäure in 1 Liter Wasser*)	0,1655	0,1489	0,3736	0,3292	0,2151	0,1951	0,3377

*) Bestimmt mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung als kohlens. Kalk und nachheriger Subtraction der in den Carbonaten des Wassers gefundenen CO_2.

		CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	SiO_3	Org. Mat.	Cl	SO_3	CaO	MgO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	Rückst.
C		0,0021	0,0002	0,0186	0,0003	0,0009	—	—	—	—	—	—
D in 1 Liter Wasser	8	—	—	—	0,089	—	2,242	0,168	0,302	0,480	0,027	5,634
	9	—	—	—	0,064	—	1,542	0,036	0,234	0,316	0,029	4,332
	10	—	—	—	0,069	—	1,606	Spur	0,177	0,177	3,398	4,042

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Französische.

Einem Berichte F. Boudet's (1) an den Sanitätsrath des Seinedepartements über die Trinkbarkeit (2) des Seinewassers, bezüglich dessen Gehaltes an Ammoniak und Ammoniak erzeugenden organischen Substanzen, an Salpetersäure, aufgelösten Gasen u. s. w. wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen, entnehmen wir die Analysen des Wassers aus dem Reservoir von Passy *A*, welches durch die Maschine von Chaillot gespeist wird, und aus dem Reservoir von Montmartre, gespeist durch die Maschine von St. Ouen *B*. Sie enthielten nach der Analyse von Hervé Mangon in 1 Liter :

	X*)	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	Y**)	CO_2***)	Summe der festen Subst.	NH_3
A	0,014	0,006	0,107	0,008	0,011	0,006	0,051	0,019	0,077	0,299	0,0006
B	0,016	0,019	0,104	0,099	0,010	0,004	0,048	0,023	0,070	0,303	0,0003.

*) Unlöslicher thoniger Rückstand. — **) Gebundenes HO und organische Substanzen. — ***) Und unbestimmte Stoffe.

Die in 1 Liter Wasser gelöste Luft enthielt auf 0^0 und 760^{mm} Druck reducirt :

A	CO_2 12,2 CC.	O 6,5 CC.	N 15,8 CC.	Summe 34,5 CC.
B	„ 14,2 „	„ 4,5 „	„ 15,9 „	„ 34,6 „

Dieselben Wasser *A* und *B* gleichzeitig geschöpft und geprüft mit dem Wasser der Seine *C* oberhalb Paris (bei Port-à-l'Anglais und $0,5^m$ unter dem Niveau genommen), wurden jedes auch von Bussy, Wurtz und Ville (3) analysirt. Die folgenden Zahlen sind das Mittel Ihrer nahe übereinstimmenden Resultate. 1 Liter des Wassers enthielt :

(1) J. pharm. [3] XL, 346. — (2) Der Grad derselben ist nach der Menge der im Wasser befindlichen, in Gährung und Zersetzung begriffenen stickstoffhaltigen organ. Substanzen, deren Stickstoffgehalt als Ammoniak (nach Boussingault's Methode, vgl. Jahresber. f. 1853, 657) bestimmt wurde, abgeschätzt worden. — (3) J. pharm. [3] XL, 433.

	X*)	SiO_2	NH_3	NO_5	SO_3	Cl	CaO	MgO	KO	NaO	Org. Subst.
A	0,280	0,098	0,00048	0,0056	0,0280	0,0078	0,1040	0,0075	0,010	0,0025	0,032
B	0,264	0,007	0,00022	0,0051	0,0200	0,0070	0,100	0,0080	0,010	0,024	0,085
C	0,216	0,011	0,00017	0,0041	0,0098	0,007	0,0874	0,0046	0,0107		0,017.

*) Unlöslicher thoniger Rückstand.

Quell-, Brunnen- u. Flusswasser. Französische.

P. Morin (1) untersuchte das Mineralwasser der Quelle Guillot zu Evian in Savoyen. Das Wasser ist geruchlos, setzt nach längerem Stehen Glairin (2) ab und hat ein spec. Gew. von 1,0004 und eine Temperatur von 10°,9. Es enthielt :

A. In der Quelle aufsteigendes Gas, in 1000 Raumtheilen :

Kohlensäure	77
Stickstoff	769
Sauerstoff	154

B. In 1000 Grm. Wasser gelöst.

1) Gas, welches sich durch Schütteln entbindet.	
Sauerstoff CC. 1,2 } Stickstoff „ 5,7 }	0,0090
Kohlensäure „ 0,6	0,0012
2) Durch Auskochen entwickeltes Gas.	
Sauerstoff CC. 4,65 } Stickstoff „ 17,81 }	0,0292
Kohlensäure „ 12,17	0,0241
3) Organische Substanzen.	
Glairin	0,0350
Bituminöse Substanz	merkl. Menge
4) Salze, wasserfrei.	
Zweifach-kohlens. Magnesia	0,2439
„ „ Kalk	0,1256
„ „ Natron	0,0194
„ „ Kali	0,0062
„ „ Eisenoxydul	0,0038
„ „ Ammoniak	0,0006
Manganoxyd	Spur
Eisenoxydul mit organ. Subst. verbunden	Spur
Schwefels. Magnesia	0,0068
Salpeters. Kalk	0,0100
Chlornatrium	0,0037
Kieselsäure	0,0080
Thonerde	0.0027
Summe der gelösten Substanzen	0,5287 Grm.

(1) J. pharm. [3] XL, 133. — (2) Ueber die Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Substanz aus den Mineralquellen von Molitg in

Quell-, Brunnen- u. Flußwasser. Französische.

Bouquet (1) hat eine neue (2) Analyse des Mineralwassers von Saint-Yorre ausgeführt. Er fand in 1 Liter :

Freie Kohlensäure	1,540
Zweifach-kohlens. Natron	4,838
" " Kali	0,337
" " Magnesia	0,274
" " Strontian	0,007
" " Kalk	0,683
" " Eisenoxydul	0,010
" " Manganoxydul	Spur
Schwefels. Natron	0,280
Phosphors. Natron	Spur
Arseniks. Natron	0,002
Bors. Natron	Spur
Chlornatrium	0,555
Kieselsäure	0,035
Bituminöse Substanz	Spur
Summe	8,570 Grm.

Bouquet schließt daraus, daß sich der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen seit der Fassung der Quelle um etwa 3 pC. vermehrt habe.

Reveil (3) analysirte das Soolwasser von Salins und verschiedene Nebenproducte von der Salzgewinnung. *A* Soolwasser aus dem Bohrloche in 1000 Grm. *B* über der Siedepfanne condensirtes Wasser, in 1000 Grm. *C* den durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen Salzrückstand und *D* die Mutterlauge selbst.

den östlichen Pyrenäen haben **Béchamp** und **Saint-Pierre** (Rép. chim. appliquée III, 88; auch Rép. chim. pure IV, 413) Untersuchungen angestellt. Sie bestand in 100 Gewichtstheilen, nachdem sie so weit abgetrocknet war, daß sie Papier nicht mehr näßte, aus 94,40 Wasser und 5,60 festem Rückstand (bei 150°); letzterer aus 2,35 organischen und 3,25 unorganischen Bestandtheilen. Die *unorganischen* waren : Sand 2,38, in Kalilauge lösliche Kieselsäure 0,52; lösliche Salze und Eisen 0,35; die *organischen* : glycogene Substanz 0,28, durch Ammoniak präcipitirbare stickstoffhaltige und durch Chlorbaryum fällbare Substanz 2,07. — (1) Rép. chim. appliquée III, 199. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 764 u. 765. — (3) Rép. chim. appliquée III, 201.

Quell-, Brunnen- u. Flußwasser.

	A	B	C	D
HO	—	—	203,000	—
KBr	0,4471	Spur	2,1992	0,76011
NaCl	239,2056	34,0063	519,3705	136,01210
MgCl	8,5272	5,5124	30,2048	77,45350
KCl	3,8378	—	102,7642	9,87669
CaO, SO_3	2,6714	—	—	—
MgO, SO_3	—	—	116,5953	—
KO, SO_3	9,3109	—	13,3289	—
NaO, SO_3	—	7,3307	10,9246	81,34825
CaO, CO_2	Spur	—	—	—
MgO, CO_2	—	—	1,1125	—
Fe_2O_3	—	—	0,5000	—
Org. Subst.	—	1,6500	—	Spur
Summe	264,0000	48,4994	1000,000	304,45065.

A. Béchamp und A. Gautier (1) haben auch das Thermalwasser von Balaruc analysirt; Sie fanden in 1000 Grm. :

CO_2	SiO_3	BO_3	SO_3	NO_5	Cl	Br	NaO	KO	LiO
0,7570	0,0228	0,0080	0,6580	Spur	4,9490	Spur	3,7333	0,0788	0,0[illegible]

CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3, Mn_2O_3, PO_5	CuO	Spec. Gew.	Mittl. Temp.
0,7351	0,4489	0,0012	0,0011	0,00042	1,00782-1,0075	47° C.

In 1000 CC. des Wassers waren 1,79 CC. Sauerstoff und 11,63 CC. Stickstoff enthalten. Arsen (2) und Jod konnten nicht darin nachgewiesen werden.

Ueber die Beschaffenheit des Schwefelwassers aus dem Petit-Saint-Sauveur zu Cauterets hat E. Baudrimont (3) Mittheilungen gemacht.

Schwedische.

Alex. Müller (4) theilt Seine und Bahr's Untersuchungen über die Brunnen- und andere Wasser von Stockholm mit. Es enthielt in 100,000 Grm. das Wasser 1) vom Brunnen der Ofenfabrik, 2) am Militärkrankenhause, 3) von der Handwerkerstrafse, Kirchhofseite, 4) von

(1) Compt. rend. LII, 868; Rép. chim. pure III, 228; über dasselbe Wasser vgl. Jahresber. f. 1847-1848, 1005; f. 1849, 617; 1860, [illegible]. — (2) Ein früher in Absätzen des Wassers gefundener Arsengehalt rührt von den bleiernen Röhren der Leitung (diese enthielten 0,0167 pC.) her. — (3) J. pharm. [3] XXXIX, 40. — (4) J. pr. Chem. LXXXII, [illegible].

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Schwedische.

der Königsinselstrafse, 5) von der Handwerkerstrafse, Seeseite, 6) von derselben Strafse, gegenüber dem Krankenhause, 7) Mälarwasser vom Hafendamm, 8) Brunnenwasser vom Grubbischen Garten :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Mineralsalze *)	146	95	389	124	115	76	47	65
Organ. Stoffe **)	29	12	23	11	18	14	7	7
Summe	175	107	412	135	133	90	54	72.

*) Geglühter Abdampfrückstand. — **) Glühverlust.

Ferner hinterliefsen 100,000 Grm. Brunnenwasser : 9) vom Brunnengäfschen, 10a) vom Brunkebergsmarkt, 10b) ebendaher, 11) von der Hollundergasse, 12) von der Bereitergasse, 13) von der Malmschilnadsgasse, 14) vom königlichen Schlofs, 15a) vom Schlofs zu Haga, 15b) ebendaher, 15c) von der Pforte daher, 16a) von Grundsberg, 16b) desgleichen, 17a) von Faschede, 17b) desgleichen, 18) von Hornsberg, 19) Seewasser aus der Årstabucht des Mälar, 20) Seewasser vom Hommarbysee :

	9	10a	10b	11	12	13	14	15a	15b	15c
Trockensubst.	294	97	94	123	172	124	129	32	31	25
Org. Subst.	n. best.	—	15	14	12	n. best.	—	—	3	5

	16a	16b	17a	17b	18	19	20
Trockensubst.	22	22	18	25	31	29	13
Org. Subst.	2	3	n. best.	—	—	—	—

Nr. 9 nach Rollin. Nr. 10, 11, 15b, 15c, 16a nach Bahr. Bahr's ausführlichere Analysen der Wasser ergaben für 100,000 Gew.-Thle :

in	SiO_3	KO, NO_5	NaCl	CaO, SO_3	CaO, NO_5	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Org. Subst.	Summe
15b	0,98	0,11	2,74	5,90	2,88	13,14	2,13	3,26	31,14
15c	0,79	1,34	2,17	5,11	—	8,61	1,45	5,44	24,91
16a	0,84	0,38	3,55	3,80	2,33	7,19	2,16	1,95	22,20.

Der Letztere untersuchte auch die Luft verschiedener Wasser *A* und der im Schacht vorhandenen *B*. Nr 10b, 11, 12 ist Brunnen-, Nr. 15c, 16a und 16b Quellwasser. Es enthielten in Volumprocenten :

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser.

		CO₂	O	N	Gehalt im Wasser
A Nr. 10b	gepumpt	18,074	15,668	66,258	n. best.
	geschöpft	n. best.	3,933	96,067	1,803
„ 11	. . . . .	24,585	10,119	65,296	n. best.
„ 12	. . . . .	3,149	18,297	78,554	„
„ 15c	. . . . .	31,747	8,784	59,519	2,797
„ 16a	. . . . .	36,165	7,624	56,211	3,527
„ 16b	. . . . .	39,1	4,6	56,3	3,23
B „ 10b	bei 80′ Tiefe	n. best.	18,06	81,94	
	bei 57′ Tiefe	—	14,3	85,7	

Kaukasische.

R. Hermann (1) hat, einige Irrthümer in dem von Batalin kürzlich erschienenen Werke : der District von Pâtigorsk und die kaukasischen Mineralquellen corrigirend, eine genaue Vergleichung der von Ihm, Fritzsche und Zinin in den Jahren 1829, 1842 und 1852 ausgeführten Untersuchungen jener Mineralquellen gegeben.

Italienische.

Bizio (2) wies vermittelst des Bunsen-Kirchhoff-schen Spectralapparates im Wasser des Adriatischen Meeres, in dem der St. Gotthards-Quelle in Ceneda (3) (Treviso) und im Mineralwasser von Sales (4) in Piemont einen Gehalt an Lithion nach.

Brittische.

W. Odling (5) hat das Wasser eines i. J. 1858 im Hofraum von Guy's Hospital, London, abgeteuften 297½ Fufs tiefen Brunnens analysirt. Es hatte bei einer Temperatur von $15^1/_2{}^0$ C. (60^0 F.) ein spec. Gew. von 1,00077, und enthielt Grains p. Gallone :

Cl	SO_3	CO_2	SiO_3	CaO	MgO	NaO	Na	KO	Fe_2O_3, Al_2O_3*)	Org. Subst.	Summe.
9,75	9,24	6,90	0,79	1,47	1,15	13,87	6,32	0,66	0,05	0,94	51,14

*) an PO_5 gebunden.

Odling knüpft an den grofsen Natrongehalt und das Vorkommen von Kali in diesem Wasser Betrachtungen über dessen Lauf und Bildung.

(1) J. pr. Chem. LXXXIV, 129; auch Bull. de la Soc. impériale des naturalistes de Moscou [2] 1861, 587. — (2) Aus „Atti dell' Istituto veneto di scienze, lettere ed arti, disp. VII, 1860-61; auch als Extraabdruck. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 837. — (4) Vgl. Ebendaselbst 838. — (5) Chem. News III, 35, 49.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Brittische.

Das Mineralwasser von Purton, bei Swindon, North Wilts, wurde von H. M. Noad (1) (*A*) und A. Völcker (2) (*B*) analysirt. Es riecht während des Aufpumpens schwach nach Schwefelwasserstoff, bleibt auch nach langem Stehen klar und hat bei $15^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gew. von 1,0056. Eine Gallone enthält (in Grains) :

	CaO,CO_2	MgO,CO_2	KO,CO_2	KO,SO_3	NaO,SO_3	CaO,SO_3	MgO,SO_3	MgCl	NaCl	NaJ	MgBr	SiO_3
A	40,608	2,104	—	10,264	174,904	62,560	76,592	80,0	—	0,088	—	2,08
B	—	—	28,88	1,916	112,239	83,873	77,208	—	34,297	0,066	0,092	1,28

	PO_5	Quellsäure	Quellsatzsäure	Fe_2O_3,Al_2O_3*)	freie CO_2
A	0,248	Spur	0,896	~	50 Cub. Zoll.
B	—	X**) 8,750	—	0,280	23,820 Grains.

*) mit Spuren von PO_5. **) Org. Subst. und Combinationswasser (bei 160^0 C. entweichend).

mit Spuren von Brom in *A*. Der bei 160^0 C. getrocknete feste Rückstand betrug in *A* 400,344, in *B* 348,881.

Völcker bemerkt hierzu, dafs die Differenzen der beiden Analysen des Purtonwassers theils auf Gehaltschwankungen desselben in verschiedenen Jahreszeiten, theils in abweichender Berechnung der analytischen Resultate begründet seien.

Türkische.

G. Della Sudda (3) (Sohn) hat das Wasser des Eisensäuerlings (Ekihi Sou) bei Monastir in Rumelien analysirt. Er fand in 1 Liter :

Freie Kohlensäure	. . . .	2,328 Grm.
Zweifach-kohlens. Natron	. . . .	0,017 „
„ Kali	. . . .	0,009 „
„ Magnesia	. . . .	0,007 „
„ Kalk	. . . .	0,062 „
„ Eisenoxydul	. . . . . .	0,069 „
„ Manganoxydul	. . . . .	Spur *) „
Schwefels. Natron	. . . .	0,005 „
Phosphors. „	. . . .	0,006 „
Jod- und Chlorverbindungen	. . . .	Spuren
Kieselsäure	. . . .	0,006 „
Summe der Salze	. . . .	0,191 „

*) Im Absatz nachgewiesen.

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIV, 48. — (2) Ebendaselbst 46. — (3) J. pharm. [3] XL, 457.

Quell- Brunnen- u. Flufswasser. Amerikanische.

Soolwasser aus einem der Bohrlöcher des Alleghany- und Keskeminetas-Thales (von der Peterson'schen Saline bei Tarentum, Pennsylvanien), welche reichlich neben Petroleum brennbare Gase (wesentlich Sumpfgas) führen, ergaben bei der Analyse von E. Stieren (1) in 1000 Thln. :

NaCl	32,977783
KCl	0,040702
NH_4Cl	0,006709
BaCl	0,006121
SrCl	0,095876
CaCl	8,578099
MgCl	2,166899
MgBr	0,115014
CaJ	0,080397
BaO,CO_2	0,003784
SrO,CO_2	0,059276
CaO,CO_2	2,763699
MgO,CO_2	1,376540
FeO,CO_2	0,038419
MnO,CO_2	Spur
Thon	0,040830
SiO_3	0,102440
Summe	48,452088.
CO_2 locker gebunden	1,952889
Freie CO_2	0,007887
Summe	50,412864.

Die Temperatur des Wassers betrug 17°,5 C. bei einer Lufttemperatur von 20°, das spec. Gew. war = 1,0352 bei 18°,5 C.

Indische.

R. Haines (2) in Bombay theilt die Ergebnisse Seiner Untersuchungen an Nitraten reicher Gewässer von Aden mit. Diese waren ihm unter folgender Bezeichnung zugesandt worden : *A* Banian well. *B* Parsee well. *C* Turkish well. *D* Jaffron well und *E* Lower Tawella. Derselbe (3) veröffentlicht auch schon früher von Giraud

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 365. — (2) Chem. News IV, 158. — (3) Ebendaselbst.

gemachte Untersuchungen der Quellen von Nassick : *F* Gaol well. *G* Bhunder Kallee well. Sie enthielten in 1 Imperial-Pinte folgende Substanzen in Grains :

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Spec. Gew. bei 15°,5 C.	1,0072	1,0052	1,0051	1,0079	1,0044	1,0045	1,0065
Chlornatrium	28,815	26,071	27,019	43,083	17,178	7,395	17,590
Schwefels. Natron . .	11,980	6,670	7,353	18,345	4,928	—	—
Schwefels. Kalk . . .	—	—	—	—	—	1,499	6,058
Chlormagnesium . . .	8,842	10,060	9,595	12,622	5,558	0,609	—
Chlorcalcium	12,909	11,627	9,671	8,324	13,967	—	—
Salpeters. Kalk . . .	12,332	4,576	3,935	8,657	—	8,436	11,356
Salpeters. Magnesia . .	—	—	—	—	—	10,802	17,291
Kohlens. Kalk . . . } Kohlens. Magnesia . }	0,308	0,275	0,349	0,397	0,443	—	—
Kieselsäure	0,466	0,271	0,393	0,332	0,525	—	2,871
Summe der festen Bestandtheile . . .	75,647	59,550	58,815	86,710	42,594	28,741	55,166.
Kohlensäure	0,481	1,190	0,961	0,481	0,744.		

P. J. Maier hat verschiedene Thermalwasser Niederländisch Indiens analysirt.

Niederländisch-Indische.

A (1) Wasser aus einer Quelle südöstlich von Koeningan (Residentie Cheribon) in der Nähe des Flusses Tjisangarong. *B* (1) aus der Quelle Sissipan südlich vom vorigen gelegen. *C* (2) aus einer Quelle am nordöstlichen Fufs des Palimanggebirges. *D* (2) Wasser aus der Nähe von Kalnao auf der Insel Samao. Es war schlammig und wurde vor der Analyse filtrirt. *E* (2) von der Westseite von Ojassa auf derselben Insel. *F* (2) von der Mitte der Kampong Ojassa. *G* (2) von der Südseite der Kampong Ojassa. (Die letzteren vier Wasser sind analysirt von Maier und J. C. Bernelot Moens. *H* (3) aus der Quelle Prajan, in der Residentschaft Madioen; wurde nach dem Filtriren von einer braunrothen Erde analysirt. *I* (4) Wasser einer heifsen Quelle am Fufse des Berges Kaba bei Doeson Kesambeh, Landschaft Redjang. *K* (4) Thermalwasser einer Quelle des Plateaus von Pengalengan (Residentie Preanger-Regentschappen). *L* und *M* (4) Thermalwasser zweier am östlichen Fufs des Goenoeng Tjerimai bei Dessa Sangkanoerip (Residentie Cheribon) gelegener Quellen.

Sie enthielten in 100 Gewichtstheilen :

(1) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië, Deel XXI, 1. — (2) Ebendaselbst XXII, 44. — (3) Ebendaselbst XXIII, 46. — (4) Ebendaselbst XXIII, 378.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser.

Niederländisch-Indische.

Temperatur	*A* 36°,6 C.	*B* 30°,3 C	*C* 55°,8	*D*	*E*	*F*
Spec. Gew.	1,00545 bei 28° C.	1,00456 bei 28° C.	1,00585 bei 27° C.	1,0058 bei 27° C.	1,00665 bei 27° C.	1,00667 b. 27°,5 C.
NaO, CO_2	—	—	0,028948	0,26093	0,26517	0,28147
CaO, CO_2	0,08685	0,09722	0,05658	0,00287	0,00364	0,00428
MgO, CO_2	0,01652	0,01361	0,009795	0,00261	0,002172	0,00285
FeO, CO_2	0,00408	0,00076	0,00019	Spur	—	—
KCl	0,02793	0,02516	0,02548	Spur	—	Spur
NaJ	—	—	—	0,00717	0,00414	0,00479
NaCl	0,43921	0,37165	0,51983	0,39476	0,46226	0,46311
CaCl	0,00186	0,00228	—	—	—	—
MgCl	0,06573	0,05240	0,002949	—	—	—
Al_2O_3	0,01730	0,01050	0,00039	—	—	—
SiO_3	0,01500	0,01161	0,004314	0,00134	0,001263	0,00128
CO_2 frei	0,15028	[1])	0,092503	[2])	[2])	[2])
HS	0,00071	[1])	0,00574	Spur	Spur	Spur
MgJ	Spur	—	0,008398	—	—	—
PO_5	Spur	—	Spur	—	—	—
NH_4Cl	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur
SrO	Spur	—	—	Spur	—	—
Org. Bestandtheile	Spur	—	[1])	[2])	[2])	[2])
Summe	0,82542	0,58519	0,750117	0,66968	0,738645	0,75778

[1]) Nicht bestimmt. — [2]) Unbestimmt.

Mit Spuren von SO_3 in *D* und von SO_3, BO_3 in *E* und *F*.

Temperatur	*G*	*H*	*I*	*K* 47° C.	*L* 46°,3 C.	*M* 39°,2 C.
Spec. Gew.	1,00676 b. 27°,5 C.	1,00128 bei 28° C.	1,00126 bei 27° C.	1,0005 bei 27° C.	1,00236 bei 27° C.	1,0036 bei 27° C.
NaO, CO_2	0,272025	0,00469	0,02195	0,00255	—	—
CaO, CO_2	0,011299	0,01975	0,03531	0,01097	0,01039	0,01653
MgO, CO_2	0,002736	0,02888	0,01407	0,00495	0,00361	0,00585
FeO, CO_2	—	Spur	0,00061	0,00028	0,00087	0,00036
KO, SO_3	—	0,00403	0,01345	—	—	—
KCl	—	0,00302	—	0,00872	0,03688	0,03569
CaCl	—	—	—	—	0,05922	0,05501
NaCl	0,45391	0,07023	0,03831	0,00157	0,32971	0,32896
MgCl	—	0,00856	0,02635	—	0,03645	0,08432
NaJ	0,005667	—	—	—	—	—
NaO, SO_3	—	—	0,02233	0,01318	—	—
MgO, SO_3	—	—	—	0,00208	—	—
Al_2O_3	—	Spur	0,00059	0,00038	—	—
SiO_3	0,001356	0,01420	0,01529	0,01232	0,01296	0,01388
CO_2 frei	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.
HS	„	—	„	„	„	„
Org. Subst.	—	Spur	„	„	—	—
Summe	0,746993	0,15336[1])	0,18826[2])	0,05700[3])	0,49004[4])	0,49005[4])

[1]) Mit Spuren von Phosphorsäure, Borsäure und Schwefelsäure in H. — [2]) Mit Spuren von Schwefelnatrium, Jodmagnesium und Gyps. — [3]) Mit Spuren von bors. Natron, Ammoniak und Manganoxyd. — [4]) Mit Spuren von Thonerde, Jodmagnesium und bors. Natron.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Afrikanische.

Guyon (1) fand in dem Thermalwassar von Bou-Chater (dem alten Utica) in *Tunis* einen aufsergewöhnlichen Gehalt an arsensauren Salzen. Das Wasser ist klar, ohne schlechten Geschmack und die Bewohner der Umgebung trinken es abgekühlt gewöhnlich ohne Nachtheil. Die Temperatur desselben ist 40° C. Die Analyse ergab in 1 Liter Wasser *A* basische, *B* saure Bestandtheile :

	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3, Fe_2O_3 *)	Summe
A	0,00830	0,31918	0,09350	0,04810	0,00300	0,47208

	CO_2	SiO_3	SO_3	AsO_5	PO_5	HCl	Summe
B	0,08360	0,0040	0,04124	0,10600	0,00490	0,33563	0,57537.

*) Mit Spuren von PO_5.

Emanationen.

L. **Pebal** (2) hat ein brennbares Gasgemisch, welches ohne merkliche Pressung aus der Decke einer in den tiefer liegenden Stockwerken des Steinsalzwerkes von Wieliczka vorhandenen Kammer strömte, nach **Bunsen**schen Methoden analysirt. Es wurde durch Ansaugen vermittelst eines Caoutchoucrohres unter Verhältnissen gewonnen, unter denen eine Beimischung atmosphärischer Luft unvermeidlich war. Das Gemisch enthielt *A* direct, *B* nach Abzug einer dem Sauerstoffgehalt entsprechenden Menge atmosphärischer Luft :

(1) Compt. rend. LIII, 44; Instit. 1861, 244; J. pharm. [3] XL, 122. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 27; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 512. **Pebal** macht darauf aufmerksam, dafs dieses Gasgemisch demjenigen nahe komme, welches **Bunsen** während des Sommers aus einem Teiche des botan. Gartens zu Marburg (vgl. Jahresber. f. 1851, 48, Tab. N. *g'*) sammelte, und dafs in dem von **Bunsen** ebenfalls analysirten Gase, welches in dem Knistersalze von Wieliczka (Ebendas. *i*) eingeschlossen ist, Sauerstoff und Stickstoff in einem Verhältnifs enthalten sind, welches dem der atmosphärischen Luft entspricht.

	N	CO_2	HS	H	CO	O	X*)	Summe
A	65,47	1,18	0,00	0,00	0,00	12,90	20,45	100,00
B	43,76	3,06	—	—	—	—	53,18	100,00.

*) Grubengas.

Vorläufigen Mittheilungen von Ch. Sainte-Claire Deville (1) zufolge ergab die Analyse der Gasexhalationen, welche bei der Eruption des Vesuvs im Anfang des Decembers 1861 im Meere unweit Torre del Greco auftraten, folgende Resultate : Kohlensäure 59,53, Sauerstoff 0,00, brennbares Gas, aus einem Gemenge von Stickstoff mit Kohlenwasserstoffen bestehend 40,47.

Kauer und Bizio (2) haben eine Analyse des aus dem Bohrbrunnen im Campo St. Paolo zu Venedig entweichenden Gases unternommen und in diesem gefunden : Sumpfgas 79,45, Kohlensäure 4,05 und Stickstoff 16,50 Volumprocente.

Nach F. Folberth (3) enthält das in einer vier Fuſs tiefen Grube gesammelte Gas des Gasbades von Kovászna (Barátoser Bezirk, Siebenbürgen) in 100 Raumtheilen : 55,193 CO_2, 9,736 O und 35,071 N; letztere beiden als durch Diffusion in die reine ausgeströmte Kohlensäure gedrungene atmosphärische Luft.

Gase im Wasser.

Grandeau (4) fand das Gas von der *Fontaine-Rouge* zu *Pont-à-Mousson* (Meurthe-Dép.) zusammengesetzt aus : CO_2 77,9, N 21,7, O 0,4 pC. 10 Liter Wasser enthielten 807 CC. Gas.

Jacquelain (5) theilt als Resultate Seiner Studien über daſs Wasser einer Quelle von Neubourg mit, daſs die Luft, welche von directem oder diffusem Lichte ausgesetzt gewesenem Wasser ausgestoſsen wird, ein gröſseres Sauer-

(1) Compt. rend LIII, 1281; Instit. 1862, 11, 20 (54, 99) 241, 326. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 69; Instit. 1861, 319. — (3) Verhandl. u. Mittheilungen d. Siebenbürg. Vereins f. Naturw. zu Hermannstadt, 11. Jahrg., 92. — (4) Rép. chim. appliquée III, 204. Grandeau's analytische Ergebnisse betreffs der Bestandtheile dieses Wassers s. Jahresber. f. 1860, 839. — (5) Compt. rend. LIII, 672.

stoffverhältnifs (bis 63 pC.) wahrnehmen läfst, als diejenige, welche durch Auskochen aus jenem gewonnen wird, und dafs die Sauerstoffproduction der Gewässer abhängig erscheint von der Quantität aufgelöster Bicarbonate einerseits und andererseits von der Menge von Vegetabilien und von Monaden, die darin leben. Die zersetzende Wirkung dieser Monaden auf die Kohlensäure jener Bicarbonate erreicht in den ersten 8 bis 10 Tagen ihr Maximum und sinkt später auf ein Minimum herab, bei welchem nur noch geringe Mengen Stickstoff ausgegeben werden.

Meteoriten. Allgemeines.

In einer Abhandlung : über die Natur der Meteoriten in ihrer Zusammensetzung und Erscheinung hat Haidinger (1), gestützt auf die Beschreibungen der bis jetzt am vollständigsten beobachteten Fälle des Auftreteus von Meteoriten (2) in der Atmosphäre unseres Planeten, sowie auf Seine frühere Abhandlung über : eine Leitform von Meteoriten (vgl. Jahresber. f. 1860, 844), die dabei statt findenden Licht- und Schallphänomene, wie auch den Ursprung, den äufseren Bau und die innere Structur der Meteoriten auf ihre physikalischen Ursachen zurückzuführen gesucht. Indem Haidinger Selbst diesen Versuchen den Character von unvollkommenen Inductionen beilegt, sie nur als ein Programm zu genaueren Forschungen darstellt, müssen wir sowohl bezüglich der entwickelten Ansichten über den Elementarzustand der kosmischen Materie überhaupt, wie sich diese zu Himmelskörpern zusammenballt,

(1) Wien. Acad. Ber. XLIII, 2. Abth., 389; Compt. rend. LIII, 456; Phil. Mag. [4] XXII, 349. — (2) Besonders eines von G. Scheffczik in der Nähe von Strakonitz in Böhmen am 29. Nov. 1859, 10 Uhr 45 Min. Abends beobachteten, dessen vollständige Beschreibung Haidinger bis dahin noch nicht gegeben hatte.

Allgemeines. wie sie durch dabei auftretenden Druck der äufseren auf die inneren Schichten Wärme entwickelt und Reactionen gegen die Oberfläche veranlafst, wie durch Spannungsunterschiede jener Schichten Explosionen bewirkt werden können, und die dabei entstehenden Bruchstücke fortgeschleudert den Weltraum durchziehen, als auch bezüglich der Begründung dieser Ansichten auf die Abhandlung selbst verweisen.

Reichenbach (1) hat wie früher bezüglich der Steinmeteoriten (2), so auch über das innere Gefüge der Gemengtheile des *Meteoreisens* Untersuchungen angestellt und Seine zahlreichen Beobachtungen mitgetheilt. In Beziehung auf letztere auf die Abhandlungen verweisend, theilen wir hier die wesentlichsten Resultate, zu denen Er gelangt ist, mit. Das Meteoreisen zerfällt mechanisch in mehrerlei metallische Verbindungen von Eisen mit Nickel, Kobalt und anderen Metallen, welche durch Anlassen bei höherer Temperatur und durch Anätzen mit Säuren sichtbar hervortreten. Dabei fällt die streng durchgreifende Lagerungsfolge auf, durch welche bei krystallinischem Gefüge *Eines* Bestandtheils noch zwei andere an jenen gebunden erscheinen. Die gesetzliche Zusammengehörigkeit dieser drei Lagen bezeichnet Reichenbach als Trias. Das vorwaltende und die krystallinische Structur bedingende Element dieser Trias ist ein lichtgraues, in stabförmig zusammengesetzten, gestrickten Krystallisationsnetzen erscheinendes Eisen, welches er *Balkeneisen* oder Kamacit (3) nennt. An und um dieses lagert sich ein, nach dem Anätzen oder nach gelinder Oxydation isabellgelb erscheinender Körper, welcher meist nur in dünnen Lamellen in der Eisenmasse oder in Gestalt feiner Linien auf der polirten Fläche hervortritt und welcher meist nur

(1) Pogg. Ann. CXIV, 99, 250, 477; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 184; Jahrb. Min. 1862, 598. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 849. — (3) Von κάμαξ, Stange, Stab, Pfahl.

in geringem Zusammenhange mit dem Balkeneisen steht, sich davon mechanisch trennen läfst, oder auch bei manchem Meteoreisen (Cosby) körnige Absonderung bedingt, nach welcher solche sich zerschlagen lassen oder zu Grus zerfallen. Diese Lage ist die des *Bandeisens* oder Taenits (1). Als *Fülleisen* oder Plessit (2) ist diejenige Substanz der Meteoreisenmassen aufzufassen, welche die Zwischenräume zwischen dem Netzwerk der ersten beiden Lagen ausfüllt. Letzteres ist auf der frisch polirten Fläche nicht von den anderen Gliedern der Trias zu unterscheiden; erst beim Anätzen tritt es mit meist dunkelgrauer, weniger häufig mit eisengrauer, grünlich- oder röthlichgrauer Farbe hervor. Es ist glanzlos und äufserst feinkörnig, nimmt in manchen Meteoreisenmassen (Cap) den gröfsesten Raum ein und ist oft mit kamm- oder bündelförmig aggregirten feinen Blättchen des Bandeisens innig durchmengt. Aufser der Trias kommen in den Eisenmeteoriten noch wulstförmige Einlagerungen vor, welche die gradlinige Anordnung des Balkeneisens der Art stören, dafs dieses sich um die Oberfläche von fremdartigen Einschlüssen (oft von Olivin oder Schwefeleisen) anlegt und dann in unregelmäfsiger Weise den Querschnitt dieser umfängt. Unabhängig von der Trias erscheint ein auf dem Schliff und nach der Anätzung in zinnweifsen Flächen auftretender Körper (Schreibersit), welcher einzeln oder in Reihen, sowohl im Balkeneisen als auch im Fülleisen eingesprengt liegt und von Reichenbach Lambrit (3) oder Glanzeisen genannt wird.

Allgemeines.

J. L. Smith (4) glaubt, dafs das Leuchten der Me-

(1) Von ταινία, Band, Binde, Streifen. Die Analyse vom Bandeisen siehe S. 1129. — (2) Von πίμπλημι, füllen. — (3) Von λαμπρός, glänzend, leuchtend. Haidinger mifsbilligt (Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 468) Reichenbach's Nichtanerkennung des Namens Schreibersit. — (4) Sill. Am. J. [3] XXXI, 98. Am Schlufs der schon im Jahresber. f. 1860, 852 citirten Abhandlung über die Meteoriten von Guernsey-County (Ohio).

Allgemeines. teoriten nicht durch Weifsgluth, sondern durch Electricität oder andere Ursachen, die Detonationen nicht durch Zerplatzen des Körpers, sondern durch den Zusammenstofs der Luft oder durch electrische Entladungen erzeugt würden; ferner, dafs die Meteoritenschwärme nicht durch Zerplatzen Eines gröfseren Körpers gebildet seien, sondern dafs sie sogleich in Form von Gruppen in die Atmosphäre treten und die Schmelzungsrinde jedes kleinen Meteoriten nicht in der Luft entstände, sondern schon vorgebildet sei. Die Begründung dieser Behauptungen sowie die daraus zu ziehenden Consequenzen hat Er sich für spätere Mittheilungen vorbehalten.

P. A. Kesselmeyer (1) hat Seine Ansichten über den Ursprung der Meteoriten ausgesprochen und seiner Abhandlung eine tabellarische Uebersicht der bis jetzt bekannt gewordenen Meteoritenfälle angefügt. Ein Quellenverzeichnifs der Literatur der Meteoriten hat O. Buchner (2) gegeben.

Haidinger (3) hat nach Mittheilungen von E. Green Balfour in Madras Nachricht über einen am 23. Januar 1852, Nachmittags $4^{1}/_{2}$ Uhr bei heiterem Himmel und unter Detonation bei Yatoor unweit Nellore in Hindostan gefallenen Meteoriten gegeben, welcher seit jener Zeit im Government Central Museum aufbewahrt wird. Das Gesammtgewicht des in drei Theile zersprungenen Meteoriten beträgt 19,421 Wiener Pfund und seine Farbe wird als eine weifse angegeben. Nach einer qualitativen Analyse von A. S. Scott enthält er Kieselerde, Thonerde, Magnesia, Kalkerde, Schwefel, Eisen und Nickel.

Neuere Nachrichten Oldham's über den Meteoritenfall bei Quenggouk (4) in der Nähe von Bassein in Pegu hat Haidinger (5) veröffentlicht.

(1) Abhandl. d. Senkenberg'schen naturf. Gesellschaft zu Frankfurt a. M. III. — (2) Ebendaselbst. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 73; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 111; Jahrb. Min. 1862, 597. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 846. — (5) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 637.

Allgemeines.

Auch einen Meteoritenfall zu Montpreis bei Edelbach in der Untersteiermark am 31. Juli 1859 hat Haidinger (1) beschrieben. Derselbe (2) bespricht ferner briefliche Nachrichten über ein schönes, im südlichen Australien am 4. März 1861 (9h 38m 3s mittlerer Melbourner Zeit) beobachtetes Meteor, über welches Neumayer viele Beobachtungen in einer Melbourner Zeitung zusammengestellt hat.

Greg (3) macht Mittheilungen über mehrere Meteoritenfälle; so nach Nachrichten von J. Balcells über einen am 14. Mai 1861 in der Nähe von Cañellas, bei Villanova in Catalonien mit Lichterscheinung und Detonation stattgefundenen, bei welchem die meisten Stücke so heftig in den Boden schlugen, daſs sie nicht wieder gefunden werden konnten. Zwei oder drei derselben geriethen auf Gestein, welches bis 5 Zoll tief in einer Richtung 45° NO aufgerissen wurde. Das gröſseste Stück wog 18 Unzen. Ein anderer Meteorit (im Cosmos vom 26. April 1861 erwähnt) ist zu Tocane St. Apré (Dordogne) am 14. Februar desselben Jahres ohne Geräusch auf dem Marktplatz der Stadt niedergefallen. Er wog nur 7 Grm. Ein dritter soll am 8. oder 9. Juni 1860 (4) etwa zwei Meilen von Raphoe (Donegal Co., Irland) auf der Farm von M'Clintock of Raphoe gefallen sein. Er hatte die Gestalt eines Hühnereis und glich einem bröckeligen Sandstein. Man beobachtete an ihm keine Schmelzungsrinde. Er fiel während eines Gewitters mit Hagelschlag, aber ohne Feuererscheinung, zerbrach in drei Stücke, welche kalt und von Wasser durchdrungen waren (5).

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 373; im Ausz. Instit. 1862, 44. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 471. — (3) Phil. Mag. [4] XXII, 107; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 497. Ueber diesen und den von Raphoe berichtet O. Buchner in Pogg. Ann. CXIII, 510. — (4) Ist im Londonderry Sentinel vom 15. Juni 1860 beschrieben worden. — (5) Diese Beobachtungen wie die aufgelesenen Steine selbst rühren von einem Bauern M'Clintock's her.

O. Buchner (1) theilt die Beschreibung eines am 8. Juli 1852 unter Lichterscheinungen und Detonation stattgehabten Meteorsteinfalls zu Wedde in der Provinz Gröningen (Holland) mit. Der gefundene Stein wog 0,0556 Niederl. Pfund, hatte ein spec. Gew. von 2,06 und zeigte magnetische Polarität.

Haidinger (2) hat eine Nachricht von Silliman über die *beobachtete Theilung* eines am 20. Juli 1860 Abends 9$^3/_4$ Uhr über den nördlichen Theil des Michigan-Sees, über Godrich am Huronsee, Buffalo, Elmira, dem Hudson und quer durch Long-Island nach dem atlantischen Ocean gestrichenen Meteors veröffentlicht. Er fügt rücksichtlich der Seltenheit ähnlicher Erscheinungen noch die Beschreibung eines von G. Tschermak bei der Stadt Littau (bei Olmütz) in Mähren im August 1848 oder 1849 Abends etwa 7$^1/_2$ Uhr beobachteten Doppelmeteors hinzu.

Untersuchungen einzelner Meteoriten.

Haidinger (3) bemerkt, dafs nach einer Mittheilung Silliman's einer der beiden am 28. Februar 1857 Mittags bei dem Dorfe Parnallee bei Madura in der Südspitze von Hindostan gefallenen Meteoriten bei einer Analyse von Cassels nur 3 pC. metallisches Eisen, aber 17 pC. Nickel gegeben habe, und giebt eine Beschreibung des Falls derselben nach Berichten H. S. Taylor's (in Transactions of the Geographical Society of Bombay für 1857). Haidinger's (4) eigenen Beobachtungen zufolge hat dieser Meteorit eine grofse Aehnlichkeit mit denen von Madaras, Seres und Assam, nach Reichenbach's Bemerkung aber besonders mit dem von Bremervörde. Angeschliffen und polirt läfst dieser Meteorit eine zahlreiche Sammlung meteoritischer Gebirgsarten erkennen, so rundliche und kry-

(1) Pogg. Ann. CXII, 490; Jahrb. Min. 1861, 748. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIII, 2. Abth., 304; Pogg. Ann. CXIII, 280; Instit. 1861, 296, 302. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIII, 2. Abth., 307; Instit. 1861, 296; Jahrb. Min. 1862, 490. — (4) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 117; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 111.

Untersuchungen einzelner Meteoriten.

stallinische Fragmente einer chladnit- oder piddingtonitartigen Masse; eckige, dichte schwarze und glanzlose, wie sie den Cold-Bokkeveldmeteoriten bezeichnen und aufserdem metallische schwefelkiesartige Substanzen von 4,520 spec. Gew. (bei 18°), wie auch metallisches Eisen, wenn auch nur in so geringer Menge, dafs das spec. Gew. eines gröfseren Stückes vom Meteoriten = 3,175 (bei 18°) gefunden wurde. Das Gestein zeigte sich porös und Luftbläschen einschliefsend, so dafs wahrscheinlich das spec. Gew. noch über 3,2 steigt. Als besonders merkwürdig hebt Haidinger gewisse gelbe, aufsen oft braune rundliche Theile, welche von einer schwefelkiesfarbenen, metallisch glänzenden Hülle umgeben sind, hervor. A. S. Scott in Madras führt als Ergebnifs einer qualitativen Untersuchung dieses Meteoriten von Parnallee folgende Bestandtheile auf : Eisenoxyd, Eisen, Thonerde, Kieselerde, Magnesia, Kalk, Schwefel, Nickel und Spuren von Kobalt und Chrom.

F. v. Hochstetter (1) hat auf zwei Meteoreisenmassen, die eine von 5-6 und die andere von 1$^1/_2$ Tonnen Gewicht, welche zu Western Port bei Melbourne in der Colonie Victoria in Australien sich vorfinden und dort zuerst von Fitzgibbon erkannt wurden, aufmerksam gemacht. Ungenaue Nachrichten über dieselben Meteoreisenmassen giebt auch A. T. Abel (2). Nach Ihm ist das spec. Gew. der Substanz = 7,5. Sie enthält glimmerartige metallische rhombische Lamellen von fast silberweifser Farbe. Diese sind vor dem Löthrohr unschmelzbar und, besonders nach dem Glühen, retractorisch magnetisch.

In verdünnter Salpetersäure sollen sie mit gelbbrauner Farbe gelöst werden, aus der Lösung mit Ammoniak einen hellbraunen Niederschlag geben, ohne Reaction auf Kupfer, Nickel und Kobalt zu geben. Abel hält diese

(1) Jahrb. Min. 1861, 316; Wien. Acad. Ber. XLIII, 2. Abth., 583; Mittheilung von Haidinger Instit. 1861, 311. — (2) Jahrb. Min. 1861, 357; briefliche Mittheilung von Dr. K. G. Zimmermann.

Untersuchungen einzelner Meteoriten.

Substanz für ein neues Metall und giebt ihr den Namen Meteorin.

Haidinger (1) gab auch eine Notiz über eine vermuthlich neue australische Meteoreisenmasse von 30 Centnern Gewicht, welche von K. Rupprecht entdeckt und aus den Dandenong Ranges (etwa 40 engl. Meilen von Melbourne und etwas nördlich von Western Port) nach Melbourne gebracht worden ist. Diese Meteoreisenmasse wurde vorläufig für verschieden von der kleineren von Western Port gehalten, mit deren Gewicht sie übrigens übereinstimmte, bis nach neueren Nachrichten von K. Rupprecht an Haidinger (2) diese Meteoreisenmassen mit den oben beschriebenen als identisch erkannt wurden; die kleinere Masse von 30 Ctr. Gewicht, im Besitze von Abel, war in Melbourne aufgestellt und sollte nach London zur Industrieausstellung 1862 gesandt werden. Haidinger giebt eine nach einer Photographie gefertigte Abbildung davon. Der nähere Fundort derselben ist Cranbourne, 10 engl. Meilen von Dandenong und 30 Meilen von Melbourne. Auch über den größeren Meteoreisenblock von diesem Fundorte giebt Haidinger (3) auf Grund brieflicher Erörterungen von G. Neumayer in Melbourne, welcher eine kleine Menge Meifselspähne und vom ganzen noch an Ort und Stelle liegenden Block eine Zeichnung mitsandte, Nachrichten; die Meifselspäne lassen deutlich Einmengungen von Schreibersit erkennen. K. v. Hauer fand sie zusammengesetzt aus 95,43 Eisen und 3,40 Nickel, mit einem weit unter 1 pC. betragenden Kobaltgehalt. Neumayer bestimmte das spec. Gew. zu 7,60 und 7,51, bei einer Probe, welche etwas Oxyd enthielt, zu 7,12, bei dem Oxydüberzug selbst zu 3,66.

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 31. Aus „The Herald, Melbourne 4. März 1861"; Instit. 1861, 312. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 378; Instit. 1862, 45 u. 119. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 465.

Untersuchungen einzelner Meteoriten.

Haidinger (1) beobachtete an Meteoriten von Dhurmsala im Punjab (2), dafs die Steine ziemlich fest, von ausgezeichneter Tuffstructur und von sehr hellgrauer Farbe mit braunen Flecken sind. Rundliche Einschlüsse im Stein sind theils hellgrau und krystallinisch, theils dunkelbraun und dicht. Eisen und Magnetkies kommen nicht häufig in ihm vor. Seine bräunlich-schwarze Rinde ist matt und sein spec. Gew. = 3,151 (16° R.).

C. T. Jackson (3) hat ein Ihm vor Lonsada zugesandtes Stück desselben Meteoriten analysirt. Zerrieben giebt dieser an den Magneten metallische Partikel von Stecknadelkopfgröfse und kleinere ab, welche aus nickelreichem Eisen bestehen. Das spec. Gew. des Steins ist nach Jackson = 3,456. Die Analyse ergab :

SiO_3	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe*)	Ni	Summe
40,0	26,6	27,7	0,4	3,5	0,8	99,0.

*) Mit dem Magnet ausgezogen. Die Gesammtmenge des Eisengehalts als Fe_2O_3 bestimmt gab 33 pC.

Demnach ist die Grundmasse des Steins olivinartig zusammengesetzt.

Haidinger (4) bemerkt über das Meteoreisen vom Rogue-River-Berg (5) in Oregon, dafs Seinen an einem von Jackson Ihm übersandten Stücke angestellten Beobachtungen zufolge durch Aetzen nicht die eigentlichen Widmanstätten'schen Figuren, sondern Aetzlinien wie am Pallaseisen darin entständen. Es enthält 89,0 pC. Fe, 10,29 pC. Ni und 0,729 Sn mit Spuren von Si. Derselbe (6) theilt auch mit, dafs Ihm von Jackson ein

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 285; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 184. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 846. Der Fall dieser Steine ist wegen der aufsergewöhnlich *niederen* Temperatur, mit welcher sie auf der Erde anlangten, merkwürdig. — (3) Compt. rend. LIII, 1018; Pogg. Ann. CXV, 175; im Ausz. Instit. 1862, 39. — (4) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 29; Instit. 1861, 312; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 111; Jahrb. Min. 1862, 597. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 850. — (6) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth., 30; Instit. 1861, 312; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 111; Jahrb. Min. 1862, 597.

Untersuchungen einzelner Meteoriten.

neues hochkrystallinisches Meteoreisen übergeben worden sei, welches Th. H. Webb bei Taos in Mexico gefunden hat und welches ganz die gestrickte Structur des Tolucaeisens besitzt. Es giebt geschliffen, polirt und geätzt die schönsten Widmannstätten'schen Figuren und ist nickelhaltig.

Haidinger (1) berichtet über die 35 Pfund schwere Meteoreisenmasse, welche im Jahre 1857, 20 engl. Meilen von Fort Pierre, 44°19′ Breite N., 100°26′ Länge W. (Greenwich) am rechten Ufer des Missouri im Nebraska-Territory (2) gefunden wurde, dafs der durch ein 1 Pfund 8⅝ Loth schweres Stück desselben geführte Schnitt echte Widmannstätten'sche Figuren zeige, von denen der Abhandlung ein Abdruck beigegeben worden sei. H. A. Prout fand die Zusammensetzung dieses Eisens folgendermafsen :

Fe	Ni	Mg	Ca	S	Summe
94,288	7,185	0,65	0,35	Spur	102,473.

Kobalt war nicht darin zu entdecken, eben so wenig Chrom, Mangan und andere Bestandtheile. Das spec. Gew. war = 7,362 bei 12°.

J. L. Smith (3) beschreibt drei neue Meteoriten : *A* von Lincoln County, gefallen am 5. Aug. 1855 (4) zwei Meilen (engl.) westlich von Petersburg und fünfzehn Meilen nordwestlich von Fayetteville unter kanonendonnerartigem Getöse; er schlug über 18 Zoll tief in den Boden und war so heifs, dafs er nicht in der Hand gehalten werden konnte. Seine Farbe war aschgrau und durch weifse, gelbe

(1) Wien. Acad. Ber. XLII, 744; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 111. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 846. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXI, 264; Jahrb. Min. 1861, 328; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 474. — (4) Die Resultate der Untersuchung dieser Meteoriten von Smith und die Nachricht und Beschreibung des Falles von C. Blake und M. Stafford ist schon in des Letzteren „Report of the geology of Tennessee for 1855“ enthalten, aber in keine Zeitschrift übergegangen.

Untersuchungen einzelner Meteoriten.

und dunkle Mineralien gefleckt. Bis auf eine abgebrochene Ecke war er mit einer pechglänzenden, schwarzen Schmelzungsrinde überzogen; er hatte die Form einer unregelmäfsigen vierseitigen Pyramide von 4½ Zoll Höhe, wirkte auf die Magnetnadel und liefs beim Zerreiben Partikeln von Nickeleisen erkennen. Sein Gewicht betrug 3 Pfund und 14½ Unzen. Spec. Gew. = 3,20. Von Mineralien enthielt er vorwaltend Augit, ferner Olivin und Orthoklas, etwa ½ pC. Nickeleisen und Flecken einer schwarzen, glänzenden, nicht weiter geprüften Substanz. Die Gesammtzusammensetzung des Meteoriten war :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Fe	Ni	P	S	NaO	Summe
A	49,21	11,05	20,41	9,01	8,13	0,04	0,50	Spur	Spur	0,06	0,82	99,23.

B Meteoreisen von Lagrange, Oldham County (Ky.), gefallen im October 1860. Er war ganz und wog 112 Pfund. Seine Länge betrug 20, seine Breite 10¾, seine Dicke 6½ Zoll. Spec. Gew. = 7,89. *C* Meteoreisen von Coopertown, Robertson County (Tenn.), (Fallzeit unbekannt). Er wog 37 Pfund, die Gestalt war keilförmig, 10 Zoll lang, 9½ breit, 5½ dick. Spec. Gew. = 7,85. Auf dem Schnitt beobachtete man eine ¼ Zoll im Durchmesser haltende Figur von Schwefeleisen (1) :

	Fe	Ni	CO	Cu	P	Summe
B	91,21	7,81	0,25	Spur	0,5	99,32
C	89,59	9,12	0,35	Spur	0,04	99,10.

Ueber die mineralogische Zusammensetzung eines 1815 bei Darmstadt gefallenen Meteoriten, über dessen Fall selbst jedoch nichts Näheres (2) bekannt geworden, berichtet Blum (3), dafs er aus einem feinkörnigen Ge-

(1) Nur die Eisenmasse wurde analysirt. — (2) Suckow (Mineralogie, Leipzig 1804, II, 649) bemerkt : „mit den äufserlichen Kennzeichen desselben kommen auch die Stücken in der min. Samml. der staatswirthschaftlichen hohen Schule zu Heidelberg überein, welche sich in dem Darmstädtischen gefunden haben, nachdem man verschiedene Male heftige Knalle in der Luft gehört hatte“. — (3) N. Jahrb. Pharm. XVI, 297; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 696.

Untersuchungen einzelner Meteoriten.

menge von mehr oder minder zersetztem, bräunlichgelbem, oft brachydiagonal spaltbarem Olivin, graulichen, nicht mit Zwillingsstreifung versehenen krystallinischen Partien von Labradorit, kleinen schwarzen Augitpünktchen und stellenweise stark glänzenden Punkten oder auch zackig verzweigten Massen von gediegenem Eisen bestehe. Der Stein von 94 Grm. Gewicht (1) ist mit einer runzlichen, matten, nur stellenweise glänzenden, schwarzen Schmelzungsrinde versehen.

Einer Mittheilung Breithaupt's (2) an Beyrich entnehmen wir, dafs Ersterer bei einem Bauern (3) zu *Rittersgrün* in der Nähe von Schwarzenberg (Erzgebirge) eine 173 Pfund schwere Meteoreisenmasse entdeckt hat, welche der von Pallas am Jenisey in Sibirien gefundenen täuschend ähnlich ist. Rube (4) hat dieses Meteoreisen analysirt und darin gefunden :

Fe	Ni	Co	MgO	CaO	P	SiO_2	Summe
87,31	9,63	0,58	0,15	0,25	1,37	0,98	100,27.

Wie O. Buchner (5) mittheilt, hat Haughton über einen Meteoritenfall vom 29. April 1844 zu Killeter bei Castlederry (Grafschaft Tyrone) berichtet und eine Probe von den beim Fall in viele kleine Stücke zerbrochenen und über verschiedene Felder ausgebreiteten Steinchen analysirt. Ein Stück von 22,23 Grm. hatte ein spec. Gew. von 3,761 und besafs die gewöhnliche schwarze Kruste, im Innern eine grauweifse Farbe und krystallinische Structur mit metallglänzenden Flecken einer Eisen-Nickellegirung. Die Analyse ergab :

(1) Achter Ber. d. oberhess. Gesellsch. f. Natur- u. Heilkunde 1860, 84. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIII, 148; Jahrb. Min. 1862, 490. — (3) Dem Finder des vor 14 Jahren von dort bekannt gewordenen Meteoreisens. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1862, 72. — (5) Pogg. Ann. CXIII, 508; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, [illegible]; auch XIX, 470.

Fe	Ni	Co	Cr_2O_3	Magnetkies	X*)	Y**)	Summe
25,14	1,42	Spur	2,70	6,14	34,18	30,42	100,00.

*) Hornblende (in Salzsäure unlöslich, s. unten). — **) Erdiges Mineral (in Säure löslich).

Der in Salzsäure unlösliche Theil hatte folgende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO
55,01	5,35	12,18	3,41	24,03,

welche nach Haughton der Hornblendemischung, besonders der des Anthophyllits sehr nahe kommt.

Haidinger (1) gab auch weitere Nachrichten über den Meteoriten von Tula. Dieser zeigte sich auf dem Schnitt als ein reichlich mit Eisen gemengter Meteorstein, in welchem gröfsere eckige Bruchstücke von Eisen, welches nach Hörnes die gröfseste Aehnlichkeit mit dem von Burlington, Otsego County, N.-Y. (2), besitzt, eingemengt waren. Das spec. Gew. zweier Stücke, des einen von $13^1/_8$ Lth. Gew. fand Haidinger zu 5,230, des andern von $22^1/_4$ Lth. zu 5,975. Der steinige Antheil hatte 4,153, das Eisen 7,332 spec. Gew. In letzterem fand J. Auerbach bei einer nicht vollendeten Analyse in 100 :

Fe	Ni*)	Sn	X**)
93,8	2,5	Spur	0,9.

*) Bei einer zweiten Probe 2,69. — **) Schreibersit.

Mit Salzsäure entwickelte es Schwefelwasserstoff.

Bezüglich der aus Structurverhältnissen abgeleiteten theoretischen Ansichten über die ursprüngliche Bildung dieses Meteoriten vgl. die Abhandlung.

Reichenbach (3) (Sohn) hat das von Reichenbach (Vater) aus einem körnig abgesonderten Meteoreisen von Cosby abgelöste s. g. Bandeisen (*A*) (vgl. S. 1119) analysirt. Ebenso auch Proben des ganzen Meteoriten (*B* und *C*), und fand :

(1) Bull. de la Soc. imp. nat. d. Moscou 1860, 362; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 109. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 1309 u. f. 1852, 991. — (3) Pogg. Ann. CXIV, 258.

	Fe	Ni	Co	S	P	Summe
A	85,714	13,215	0,550	0,226	0,295	100,00
B	90,125	9,786		Spur	0,089	100,00
C	89,324	10,123	0,422	Spur	0,131	100,00.

Chladnit.

R a m m e l s b e r g (1) hat den Chladnit (2) aus dem Meteorstein von Bishopsville, Süd-Carolina, einer genaueren chemischen Untersuchung unterworfen. Das sorgfältig ausgelesene, rein erscheinende und von gefärbten Rindentheilchen (3) sowie von gelbbraunen und bläulichgrauen Theilchen des Innern mechanisch getrennte Mineral wurde fein gepulvert mit concentrirter Salzsäure bei Digestionswärme behandelt. Der ungelöste Rückstand von 90,75 pC. wurde mit kohlensaurem Natron ausgekocht und sowohl der zersetzte (*A*) als unzersetzte Antheil (*B*) analysirt. Der letztere wurde theils zur Bestimmung der Kieselsäure mit kohlensaurem Natron, theils mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen. Das analytische Ergebnifs von *B* auf 90,75 berechnet und ihm die Bestandtheile von *A* hinzugerechnet, giebt die Zusammensetzung *C* :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	X*)	Summe
A	2,29	—	0,97	0,20	3,51	0,58	—	—	—	7,55**)
B	60,86	3,00	0,31	—	34,48	0,11	1,26	0,93	—	100,95
C	57,52	2,72	1,25	0,20	34,80	0,66	1,14	0,70	0,80	99,79.

*) Glühverlust. — **) Dazu noch 0,8 Feuchtigkeit und vielleicht noch etwas Alkali zu rechnen.

Rücksichtlich der Frage, ob diese Zusammensetzung einem einfachen Minerale oder, da der Thonerdegehalt wahrscheinlich einer kleinen Menge eines anderen Silicats angehöre, einem Gemenge entspräche? hat R a m m e l s b e r g die Producte einer Schlämmung, weniger in der Hoffnung, eine Trennung des Gemenges zu bewirken, als vielmehr in

(1) Berl. Acad. Ber. 1861, 895; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 1; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 185. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 1313 u. 1316; f. 1850, 826; f. 1851, 882. — (3) Diese sahen aus, als seien sie durch Verwitterung aus Schwefeleisen oder durch Oxydation metallischen Eisens entstanden. Mit dem Magneten liefsen sich noch metallische Partikel ausziehen.

der Absicht, ihre gleiche oder ungleiche Zusammensetzung zu constatiren, analysirt und folgende Resultate erhalten : *A* der leichteste, *B* der schwerste Theil :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3 *)	MgO	CaO	X **)	Summe
A	58,74	6,16	1,82	29,78	1,70	1,80	100,00
B	57,12	2,18	2,71	36,71	1,48	—	100,15.

*) Mit Mn_2O_3. — **) Verlust, Alkalien.

Daraus schliefst Rammelsberg, dafs in dem leichteren Theile ein Thonerde-Alkali-Silicat in gröfserer Menge als im schwereren concentrirt, und dafs die Annahme des Chladnits als eines einfachen Minerals, wie die, dafs er wesentlich aus einem Magnesiatrisilicat bestände, eine voreilige sei; dafs ferner die Zusammensetzung der analysirten Substanz der eines von Stromeyer (1) untersuchten und aus einer bei Grimma aufgefundenen Eisenmasse stammenden, olivinartigen Minerals sehr nahe komme, wenn man den Eisenoxydulgehalt in diesem in sein Aequivalent Magnesia verwandele. Das Sauerstoffverhältnifs von Basen zur Säure ist darin = 1 : 2,6 und seine Zusammensetzung :

SiO_3	MgO	FeO	MnO	Cr_2O_3	X *)	Summe
61,88	25,83	9,12	0,31	0,33	0,45	97,92.

*) Glühverlust.

Quarz in Meteoreisen.

G. Rose (2) erkannte etwa $^1/_3$ Linie grofse glattflächige Krystalle, welche in der oxydirten Rinde eines Stückes Meteoreisen von Xiquipilco in Mexico sich befanden und nach dem Ausheben darin glattflächige Eindrücke hinterliefsen, als Quarz. Die Kantenwinkel stimmten mit denen dieses Minerals überein und vor dem Löthrohr schmolz ein Bruchstück desselben mit kohlensaurem Natron zu einem klaren Glase. Rose hält es für unwahrscheinlich, dafs diese Quarzkrystalle zufällig von Aufsen hineingekommen seien.

(1) In Partsch's Meteoriten S. 91; vgl. auch Rammelsberg, Mineralchemie 1860, 508. — (2) Berl. Acad. Ber. 1861, 406; Pogg. Ann. CXIII, 184; Chem. Centr. 1861, 494; Instit. 1861, 400; Jahrb. Min. 1862, 82; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVIII, 60.

Stickstoff im Meteoreisen.

Boussingault (1) hat das Meteoreisen von Lenarto (2) in Ungarn auf einen Gehalt an Stickstoff geprüft und darin 0,011 pC. davon nachgewiesen. Er glaubt, dafs dieser in Form eines Stickstoffmetalls in jenem enthalten sei.

Lithion in Meteoriten.

Wie Wöhler (3) mittheilt, so hat Bunsen den Meteoriten von Juvenas in Frankreich (gef. 15. Mai 1821) und den von Parnallee in Südhindostan (gef. 28. Februar 1857) auf neue, der Erde fremde Elemente geprüft, aber kein solches darin gefunden, dagegen entdeckte er in ihnen das bis jetzt noch nicht in Meteoriten nachgewiesene *Lithion*.

Vermeintliche Meteoriten.

Rammelsberg (4) hat drei Substanzen untersucht, welche Shepard an Hörnes als Meteoriten übersandt hatte und welche Letzterer für unächt hält. Diese Substanzen sind : 1) Der s. g. Meteorstein von Waterloo (5), Seneca County, New-York, welcher bereits von Shepard analysirt worden ist. Rammelsberg hält ihn für einen eisenhaltigen Thon, welcher durch kochende Salzsäure grofsentheils zersetzt und nach dem Glühen ziegelroth wird. Er enthält mehr Thonerde, als Shepard darin fand, auch etwas Kalk und 6 pC. Wasser. 2) Der s. g. Meteorstein von Richland (6) bei Columbia, Süd-Carolina. Er bildet eine theils gelbe, theils grüne Masse, in welcher sich kleine glänzende, nach ihrer Härte für Quarz zu haltende Körnchen und schwärzliche Punkte zeigen, und enthält nach Rammelsberg :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Glühverlust	Summe
70,42	20,25	3,86	4,47	1,21	0,28	100,49.

Rammelsberg hält auch diesen für einen Thon, vielleicht sei es ein Fragment eines Ziegels. 3) Das s. g.

(1) Compt. rend. LIII, 77; Instit. 1861, 241; Dingl. pol. J. CLXI, 396; Pogg. Ann. CXIV, 336; Ann. ch. phys. [3] LXIII, 336; Chem. Centr. 1861, 768; Jahrb. Min. 1862, 600. — (2) Clark's Analyse davon vgl. Jahresber. f. 1852, 991 B. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXX, 253. — (4) Berl. Acad. Ber. 1861, 899; Chem. Centr. 1862, 4; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 185. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 825. — (6) Ebendaselbst.

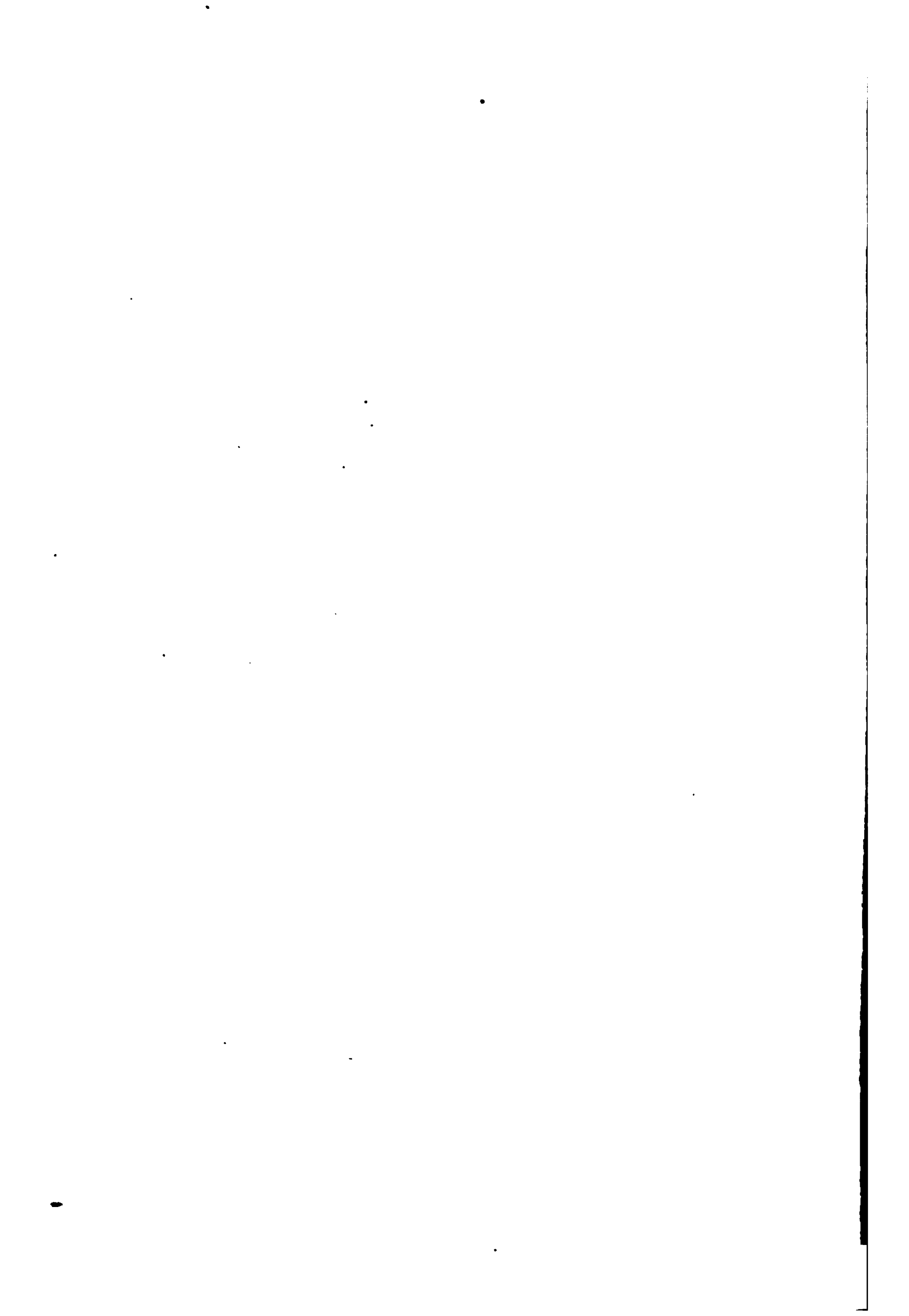
Vermeintliche Meteoriten.

Meteoreisen von Rutherford (1), Nord-Carolina, ist nach Rammelsberg ein Stück schlechten Roheisens, welches von Säuren schwer angegriffen wird und 15,7 pC. Kiesel enthält.

Mittheilungen O. Buchner's (2) zufolge ist ein angeblicher, in der Provinz Friesland gefundener Meteorit von der Gröfse eines Kiebitzeies und vom spec. Gew. 2,666 ebenfalls unächt.

Einen von A. H. Denham (3) beschriebenen und in der Nähe von dessen Wohnung (Charley Rectory) sich unter sehr auffallenden Umständen zugetragen haben sollenden Meteoritenfall (wobei der Stein von 83½ Pfund Gew., nachdem er sechs Fufs tief in den Boden geschlagen, beim Ausgraben noch rothglühend gewesen und zwanzig Minuten nach dem Fall noch auf Krystallen seiner Oberfläche ein schönes Farbenspiel und in oberflächlichen Höhlungen noch Schwefelkrystalle (!) gezeigt habe, während beim Falle selbst Schwefelgeruch bemerkt worden sei) hält J. T. Slugg (4) für erdichtet.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 857. — (2) Pogg. Ann. CXII, 492. — (3) Pharm. J. Trans. [2] III, 184; aus einer Times-Correspondenz vom 2. August. — (4) Pharm. J. Trans. [2] III, 225.

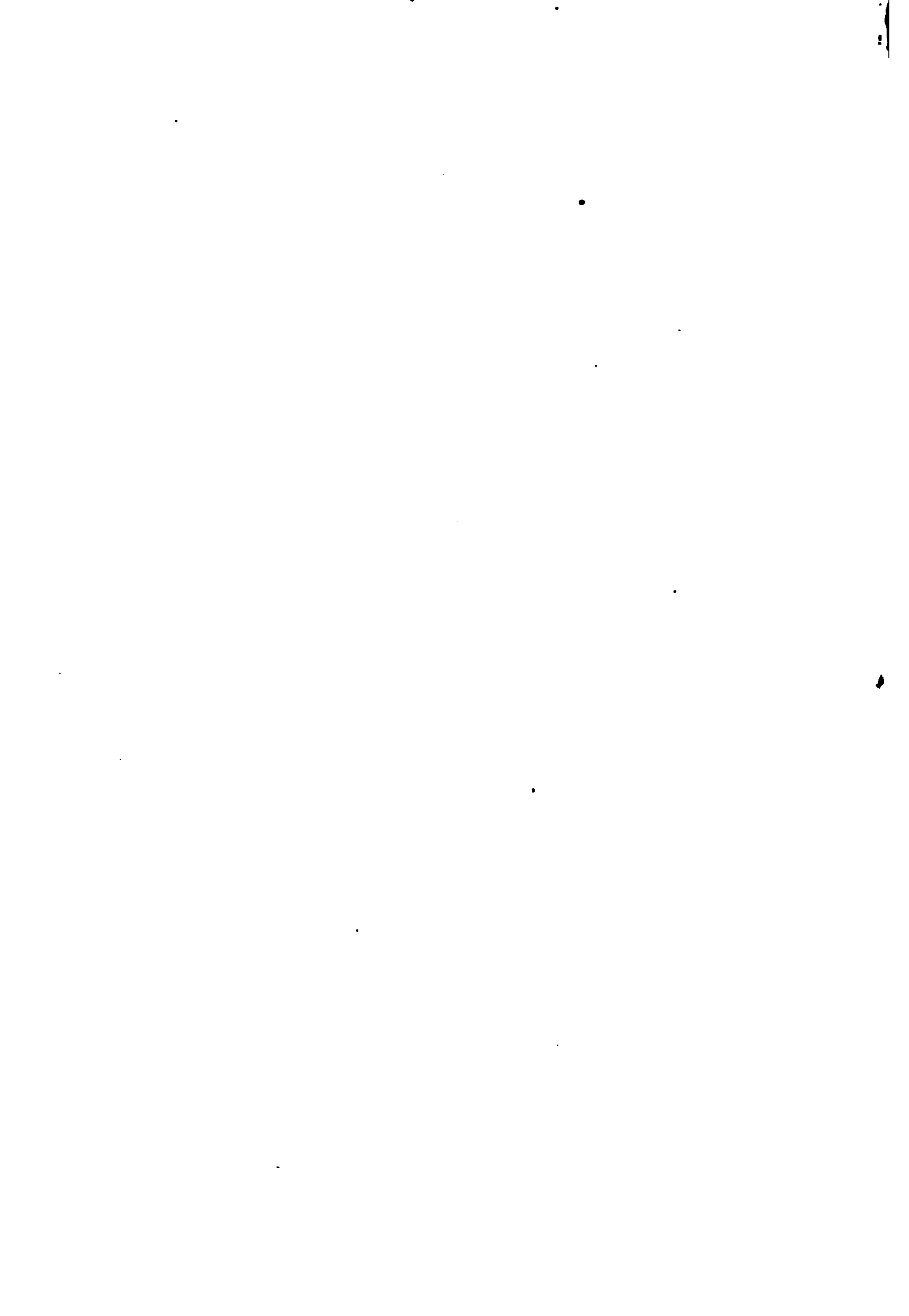


Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Anw.	"	Anwendung.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Ausd.	"	Ausdehnung durch die Wärme.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Best.	"	Bestimmung.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Bild.	"	Bildung.	Transpz.	"	Transpirationszeit.
Const.	"	Constitution.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Darst.	"	Darstellung.	Unters.	"	Untersuchung.
dialyt. Unters.	"	dialytische Untersuchung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die einzeln aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.



Berichtigungen und Zusätze.

Seite 241, Zeile 11 lies *26,02* statt *25,02* (vgl. auch F. Kefsler in Pogg. Ann. CXVII, 352).

Seite 1000, Zeile 8 von unten lies *A. Defrance hat, wie Th. Scheerer in einer auf die Gneuse des sächsischen Erzgebirges und verwandte Gesteine bezüglichen Abhandlung (1) mittheilt* statt *A. Defrance (1) hat.*

Die Abhandlung von Deville und Debray S. 881 findet sich auch ausführlich Ann. min. [5] XVIII, 71, 825.

Die Abhandlung von Johnson S. 908 findet sich auch ausführlich Chem. News V, 156, 169, 197, 226, 244.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.